

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 4 febbraio 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e da l'ammoniaca.* Nota del Socio E. PATERNÒ e C. MOSELLI.

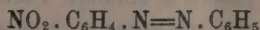
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *La materia allo stato di sovrapposizione e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche col variare della temperatura.* Memoria del Socio R. NASINI e del dott. BRESCIANI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Chimica. — *Nuovi studi sopra gli azossicomposti* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio A. ANGELI e di BRUNO VALORI.

Nell'ultima comunicazione <sup>(2)</sup> sopra questo argomento venne dimostrato che, per azione dell'acqua ossigenata sopra il paranitrozobenzolo



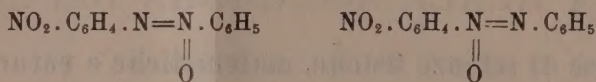
si ottiene un azossicomposto isomero a quello che molti anni addietro venne preparato da Zinin <sup>(3)</sup>, facendo reagire l'acido nitrico sopra l'azossibenzolo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 170.

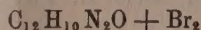
<sup>(3)</sup> Annalen der Chemie, 114, pag. 28.

Le due sostanze differiscono nelle proprietà fisiche, e, soprattutto nel comportamento chimico; non si possono in nessun modo trasformare l'una nell'altra e perciò si tratta di due isomeri, ai quali vennero assegnate le formule di struttura:



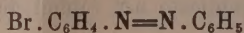
In questo caso, per azione dell'acqua ossigenata, si ottiene solamente una delle due forme possibili. Siccome lo studio ulteriore di questi prodotti presenta diverse difficoltà sperimentali, dovute in gran parte alla presenza del gruppo nitrico, che rendono quasi impossibile un esame più approfondito, così noi abbiamo rivolta la nostra attenzione ad altri derivati asimmetrici, ma che fossero del pari facilmente accessibili.

Come termine particolarmente adatto, si presentava uno dei derivati bromurati dell'azossibenzolo, ma sebbene questo campo sia stato tanto coltivato, non ne trovammo menzione nella letteratura; è accennato solamente ad una esperienza di A. Wohl <sup>(1)</sup>, che si riferisce ad un prodotto di addizione dell'azossibenzolo con una molecola di bromo:

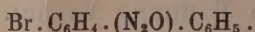


ma che però facilmente perde l'alogeno.

Invece, come venne già accennato da Angeli e Alessandri, noi trovammo che l'azossibenzolo, trattato con bromo, senza impiego di solvente, fornisce con tutta facilità un derivato monoalogenato, che fonde a 73°; siccome esso, per riduzione, perde facilmente l'atomo di ossigeno, per dare il parabromoazobenzolo:



così il composto da noi ottenuto, si deve considerare come un parabromoazossibenzolo:



Stabilito questo, ed avendo avuto in tal modo uno degli eventuali termini di confronto, siamo passati a studiare l'azione dell'acqua ossigenata sopra il parabromoazobenzolo, cui prima si è accennato.

Evidentemente le possibilità erano tre: si poteva arrivare ad un prodotto identico all'azossicomposto ottenuto come prima si è detto, che fonde a 73°; ovvero, come nel caso dei nitroderivati, pervenire ad un isomero; oppure,

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, 36 (1903) pag. 4140.



infine, era possibile arrivare contemporaneamente a due prodotti: alla sostanza che fonde a 73° assieme all'isomero da noi previsto.

L'esperienza ha subito dimostrato che è appunto quest'ultimo caso quello che si realizza.

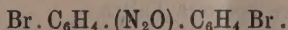
Il p-bromoazobenzolo, sciolto in acido acetico glaciale, addizionato di acqua ossigenata (peridrol della casa Merck), assume rapidamente un atomo di ossigeno per dare un miscuglio, costituito dai prodotti, che chiameremo:

$\alpha$ -parabromoazossibenzolo, che fonde a 73°,

$\beta$ -parabromoazossibenzolo, che fonde a 92°,

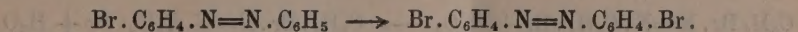
e che facilmente si separano l'uno dall'altro per la diversa solubilità nell'etere di petrolio; come al solito, anche in questo caso, la forma che fonde più alta è anche la meno solubile.

Entrambe le forme, per riduzione, forniscono lo stesso p-bromoazobenzolo, da cui si è partiti, ma in nessun modo ci fu possibile trasformarle l'una nell'altra. Esse però non hanno nulla di comune con gli azossicomposti descritti da Reissert <sup>(1)</sup> e che facilmente si trasformano gli uni negli altri e che perciò sono da considerarsi come stereoisomeri. Anche il loro comportamento chimico è molto diverso, e delle due, la forma  $\beta$  è quella che più facilmente reagisce. Così, mentre la forma  $\alpha$ , com'era da aspettarsi, è indifferente all'azione del bromo, la forma  $\beta$  fornisce immediatamente il parabromoazossibenzolo

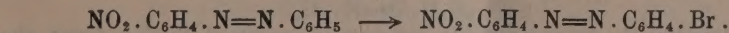


A questo riguardo faremo notare, che i prodotti di sostituzione che menzioneremo nelle righe seguenti sono tutti paraderivati; essi sono meno solubili degli altri isomeri che eventualmente possono formarsi contemporaneamente, si purificano in modo più facile e perciò torna anche più agevole l'isolarli ed il caratterizzarli. Questi fatti per noi sono stati di grande interesse, giacchè appunto dallo studio del modo di comportarsi delle forme  $\alpha$  e  $\beta$  rispetto al bromo ed all'acido nitrico, abbiamo potuto avere dei dati, i quali ci hanno permesso di fissare la loro più probabile forma di struttura.

Noi abbiamo osservato, infatti, che il parabromoazobenzolo, per azione diretta del bromo, fornisce il para-bromoazobenzolo



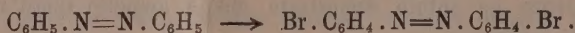
Similmente fa il p-nitroazobenzolo, che dà il p-nitro-p-bromoazobenzolo.



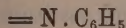
identico a quello che si può avere per azione dell'acido nitrico sul p-bromoazobenzolo.

(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, 42 (1909) pag. 1364.

L'azobenzolo ordinario invece, per analogo trattamento, può dare il parabibromoazobenzolo, eguale a quello cui prima si è accennato:

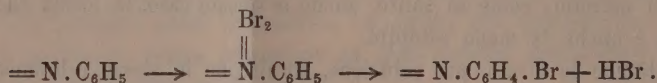


Questi esempi dimostrano che un atomo di bromo in posizione para entra per ogni residuo:

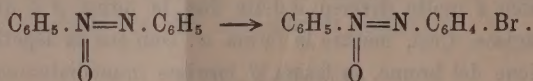


contenuto nel composto da cui si parte.

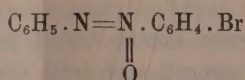
Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che in una prima fase, si forma un bibromuro che poi si scinde in bromoderivato ed acido bromidrico:



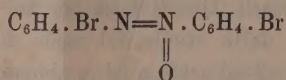
Tenendo conto del fatto scoperto da A. Wohl<sup>(1)</sup>, che l'ordinario azossiben-  
zolo fornisce facilmente un tale bibromuro, ne risulta fissata con grande  
probabilità anche la struttura dell' $\alpha$ -bromoderivato da noi ottenuto:



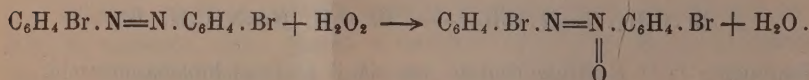
Al  $\beta$ -bromoderivato invece spetterà l'altra



e come tale esso fornisce, per l'analogo trattamento, un bibromoderivato



identico a quello già noto e che noi pure ottenemmo anche per azione dell'acqua ossigenata sul p-bibromoazobenzolo:



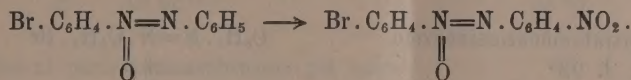
Trattandosi di un azocomposto simmetrico, questa è l'unica forma che si ottiene.

(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, 36 (1903), pag. 4140.

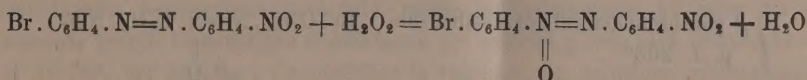


In modo analogo al bromo, noi abbiamo trovato che in molti casi reagisce anche l'acido nitrico; anche qui vennero presi in considerazione i soli paraderivati.

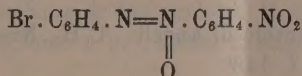
Come esempi, diremo che il  $\beta$ -bromoazossibenzolo fornisce per trattamento con questo reattivo il p-bromo-p-nitroazossibenzolo



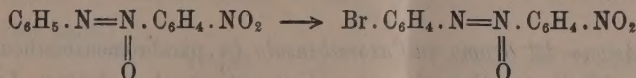
Esso è identico al prodotto che si ottiene anche ossidando con acqua ossigenata il p-bromo-p-nitrozobenzolo



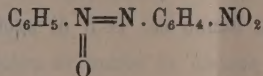
e dà ciò ne segue anche la struttura dell'azossicomposto:



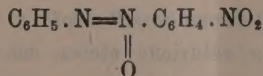
che si prepara facendo agire il bromo sopra il  $\beta$ -paranitroazossibenzolo di Angeli e Alessandri:



Le stesse considerazioni permettono pure di fissare la struttura:



per il p-nitroazossibenzolo di Zinin (forma  $\alpha$ ), e l'altra:



per il p-nitroazossibenzolo (forma  $\beta$ ) di Angeli e Alessandri.

Per maggiore chiarezza, riuniremo in questa tabella le formule di struttura dei principali composti, che si riferiscono alla presente Nota:

|   |                                                                      |                                                     |
|---|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| { | $\alpha$ -parabromoazossibenzolo                                     | $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot Br$            |
|   | p. f. 73°                                                            | $\begin{array}{c}    \\ O \end{array}$              |
| { | $\beta$ -parabromoazossibenzolo                                      | $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot Br$            |
|   | p. f. 92°                                                            | $\begin{array}{c}    \\ O \end{array}$              |
| { | $\alpha$ -parabromoparanitrozossibenzolo                             | $Br \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ |
|   | p. f. 194°                                                           | $\begin{array}{c}    \\ O \end{array}$              |
| { | $\beta$ -parabromoparanitrozossibenzolo                              | $Br \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ |
|   | p. f. 203°                                                           | $\begin{array}{c}    \\ O \end{array}$              |
| { | $\alpha$ -paranitrozossibenzolo di Zinin                             | $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$          |
|   | p. f. 153°                                                           | $\begin{array}{c}    \\ O \end{array}$              |
| { | $\beta$ -paranitrozossibenzolo di Angeli<br>e Alessandri, p. f. 148° | $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$          |
|   |                                                                      | $\begin{array}{c}    \\ O \end{array}$              |

#### PARTE SPERIMENTALE.

1. *Azione del bromo sull'azossibenzolo* ( $\alpha$ -parabromoazossibenzolo). — Sopra gr. 12 di azossibenzolo vengono versati cc. 4 di bromo. Lasciato a sè per qualche tempo, viene in seguito eliminato completamente il bromo con bisolfito ed il derivato, ripetutamente cristallizzato da alcool, si presenta in lunghi aghi sottili, colorati in giallo paglierino, che fondono a 73°.

Gr. 0,2102 della sostanza danno cc. 18.5 di azoto a 13° e 737 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr$ |
|---|---------|---------------------------------|
| N | 10.19   | 10.11                           |

2. *Riduzione dell' $\alpha$ -p-bromoazossibenzolo a p-bromoazobenzolo*. — Il prodotto viene trattato, in soluzione eterea, con eccesso di amalgama di alluminio. Alla soluzione, poco colorata e separata per filtrazione, viene aggiunto a poco a poco, dell'ossido giallo di mercurio, fino a che questo non annerisce ulteriormente. La soluzione eterea si colora in rosso-ranciato.



Evaporato il solvente, il residuo viene cristallizzato da alcool. I cristalli appaiono sotto forma di squame lucenti, colorate in rosso, che fondono a 89°. Gr. 0,2249 di sostanza danno cc. 19,8 di azoto a 13°5 e 770 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2Br$ |
|---|---------|--------------------------------|
| N | 10.63   | 10.73                          |

È identico al para-bromoazobenzolo già noto.

3. *Ossidazione del parabromoazobenzolo con acqua ossigenata* ( $\alpha$  e  $\beta$ -parabromoazossibenzolo). — Siamo partiti da para-bromoazobenzolo, preparato secondo Bamberger. La soluzione del prodotto in acido acetico glaciale viene addizionata con peridrol (Merck) in eccesso. Il colore rosso del liquido alla temperatura invernale passa lentissimamente al color giallo arancio; perciò la soluzione si mantenne per qualche giorno alla temperatura di 40-50°, per affrettare e completare la reazione. La soluzione giallo-chiara avuta, viene diluita con acqua ed il precipitato cristallino, lavato e asciugato, viene ripreso con etere di petrolio, a punto di ebullizione basso. Per mezzo di cristallizzazioni successive da tale solvente, si accertò che si era in presenza di una mescolanza di due prodotti. Il meno solubile si presenta in cristalli gialli, che fondono a 92°, l'altro in scaglie gialle più chiare che fondono a 73°.

Per l'analisi, il prodotto di punto di fusione 92°, venne seccato in stufa, verso 80°.

I. Gr. 0,2365 di sostanza danno gr. 0,0714 di acqua e gr. 0,4497 di  $CO_2$ .

II. Gr. 0,1502 di sostanza danno cc. 12.9 di azoto a 13°5 e 765 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato |       | Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr$ |
|---|---------|-------|---------------------------------|
|   | I       | II    |                                 |
| C | 51.86   | —     | 52.00                           |
| H | 3.38    | —     | 3.25                            |
| N | —       | 10.30 | 10.11                           |

Per l'analisi, il prodotto di punto di fusione 73° viene purificato, cristallizzandolo ripetutamente da alcool, che meglio si presta alla purificazione.

Gr. 0,1457 di sostanza danno cc. 12.8 di azoto a 15° e 750 mm.

In 100 parti:

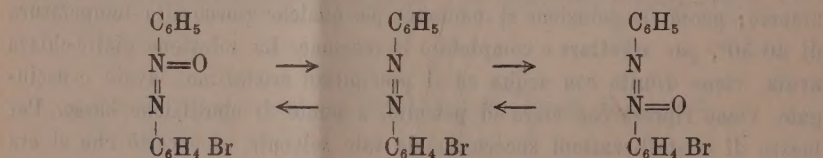
|   | Trovato | Calcolato $C_{12}H_8N_2OBr$ |
|---|---------|-----------------------------|
| N | 10.28   | 10.11                       |

La sostanza analizzata, mescolata con quella ottenuta per bromurazione dell'azossibenzolo, ha per punto di fusione 73°. È dunque identica con essa.

Il prodotto di punto di fusione 92°, disciolto in acido acetico ed addizionato con alcune gocce di bromo, viene lasciato a sè per sei ore. La soluzione, decolorata con bisolfito e diluita con eccesso di acqua, da cristalli che fondono esattamente come il prodotto di partenza. Neppure scaldando più volte il prodotto medesimo a 200°, lasciando raffreddare e ripetendo il punto di fusione, si ebbe variazione. Queste esperienze mostrano che il prodotto non si trasforma nel suo isomero con punto di fusione: 73°.

4. *Riduzione del β-parabromoazossibenzolo a parabromoazobenzolo.* — Il composto è ridotto con amalgama di alluminio, quindi ossidato con ossido giallo di mercurio, come abbiamo già descritto, e si ottiene il parabromoazobenzolo, che fonde a 89°. La mescolanza del composto così ottenuto col parabromoazobenzolo di partenza, fonde pure a 89°.

In tal modo restano quindi realizzati i passaggi:



La trasformazione della forma α nella forma β è quindi possibile; essa, però, non si può fare direttamente, ma soltanto passando per l'azocomposto.

5. *Bromurazione del β-parabromoazossibenzolo.* — Sopra una piccola quantità del composto si versa una molecola di bromo in lieve eccesso. Il prodotto, ripreso con acqua e lavato con bisolfito sodico, viene cristallizzato da alcool, ove è poco solubile. Fonde a 168-169° ed è parabromozossibenzolo identico a quello già noto.

Gr. 0,1913 di sostanza danno cc. 12.6 di azoto a 11° e 764 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O Br}_2$ |
|---|---------|----------------------------------------------------------------|
| N | 7.96    | 7.87                                                           |

6. *Azione del bromo sul paranitrozobenzolo* (paranitroparabromoazobenzolo). — Il bromo non agisce sul paranitrozobenzolo sciolto in acido acetico, neppure per azione della luce solare. Si aggiunge allora direttamente eccesso di bromo al composto, in presenza di tracce di iodio, e si lascia a sè per un'ora e mezzo circa. Lavato con acqua e tolto il bromo con bisolfito sodico, si ottiene il prodotto da benzolo, in cristalli rosso-scuri, che fondono a 203°.

Gr. 0,1490 di sostanza danno cc. 17.5 di azoto a 14° e 753 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{ Br}$ |
|---|---------|-----------------------------------------------------------------------|
| N | 13.84   | 13.73                                                                 |



7. *Azione dell'acido nitrico sul parabromoazobenzolo* (paranitroparabromoazobenzolo). — Gr. 2 di parabromoazobenzolo vengono sciolti in cc. 20 di acido nitrico di densità 1.45. Dalla soluzione limpida cristallizza presto un prodotto. Dopo un quarto d'ora viene addizionata acqua, ed il composto si purifica cristallizzando molte volte da acido acetico ed infine da benzolo. Cristalli rosso scuri, che hanno i caratteri del precedente.

Gr. 0.1645 di sostanza danno cc. 18.8 a 12° e 760 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.69   | 13.73                             |

Questa sostanza, mescolata con quella avuta per bromurazione del parantirozobenzolo, fonde alla stessa temperatura. In questo modo è più difficile arrivare ad un prodotto puro, molto probabilmente perchè, in seguito alla azione ossidante dell'acido nitrico, si forma contemporaneamente l'azossicomposto, forse isomorfo.

8. *Azione dell'acqua ossigenata sul parantiroparabromoazobenzolo* ( $\alpha$ -parantiroparabromoazossibenzolo). — Alla soluzione in acido acetico glaciale viene aggiunto peridrol in eccesso. La soluzione, mantenuta per una giornata verso 100° per tenere sciolto il composto, assume lentamente un color giallo chiaro. Precipitato e lavato con acqua e cristallizzato da alcool, il composto fonde a 194°.

Gr. 0.1809 di sostanza danno cc. 19.8 di azoto a 12°.5 e 765 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.17   | 13.05                             |

9. *Azione del bromo sul  $\beta$ -parantiroazossibenzolo*. — Una piccola quantità di composto finamente polverizzato si tratta con eccesso di bromo, in presenza di qualche cristallino di iodio. La reazione viene accelerata, scaldando leggermente a bagnomaria. Dopo eliminazione della maggior parte del bromo, il prodotto, lavato con soluzione di bisolfito sodico ed acqua, viene ripreso con alcool caldo, nel quale una parte rimane indissolta. Separata per decantazione e sciolta in molto alcool bollente, questa porzione di prodotto cristallizza in prismi minutissimi, giallo chiari che fondono a 203°.

Gr. 0.1741 di sostanza danno cc. 19.3 di azoto a 14° e 750 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.01   | 13.05                             |

10. *Azione dell'acido nitrico sul  $\beta$ -parabromoazossibenzolo* ( $\alpha$ -parantiroparabromoazossibenzolo). — Il composto, sciolto in acido nitrico di densità 1.45 da un prodotto che, purificato da alcool, ove è poco solubile, fonde a 194°.

Gr. 0,1436 di sostanza danno cc. 15.6 a 11° e 762 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_3Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.09   | 13.05                             |

Mescolato col prodotto avuto per azione di acqua ossigenata sul paranitro-parabromoazobenzolo, fonde pure alla stessa temperatura, ed è perciò identico a quello.

11. *Formazione di parabibromoazobenzolo e sua ossidazione con acqua ossigenata.* — Sul parabromoazobenzolo si versa bromo in eccesso. Il prodotto, lavato con acqua e con soluzione di acido solforoso, cristallizza bene da benzolo bollente. I suoi cristalli, di colore giallo-arancio scuro, fondono a 204°.

Gr. 0,2029 di sostanza danno cc. 14.4 di azoto a 9° e 761 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2Br_2$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 8.60    | 8.24                             |

Il parabibromoazobenzolo così avuto, viene disciolto in acido acetico glaciale; a tale soluzione si aggiunge peridrol in eccesso. Mantenuta la soluzione per dodici ore circa, verso 100°, fino a che il colore dal rosso passa al giallo-chiaro, per aggiunta di acqua si separa un prodotto che, cristallizzato da alcool, fonde a 168-169°.

Gr. 0,1943 di sostanza danno cc. 12.8 di azoto a 11° e 767 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr_2$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 7.99    | 7.87                              |

Questo prodotto è identico quindi col derivato avuto bromurando il  $\beta$ -parabromoazossibenzolo.

12. *Azione dell'acido nitrico sull' $\alpha$ -parabromoazossibenzolo.* A gr. 0.5 del prodotto vengono aggiunti cc. 5 di acido nitrico di densità 1.45. Il composto passa in soluzione per debole riscaldamento, e dopo breve tempo, si separa il derivato. Ripreso con acqua, filtrato e cristallizzato da alcool, il composto fonde a 99°.

Gr. 0,1858 di sostanza danno cc. 19.7 di azoto a 11° e 764 mm.

In 100 parti:

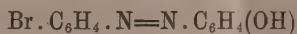
|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_3Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 12.81   | 13.05                             |

Molto probabilmente, in questo derivato il bromo ed il residuo nitrico si trovano in uno stesso anello benzolico.

13. *Azione dell'acido solforico concentrato sull' $\alpha$ -parabromoazossibenzolo (parabromoossiazobenzolo).* — Gr. 3 del composto vengono disciolti in



20 cc. di acido solforico concentrato e riscaldati a bagnomaria per circa un'ora. Si versa allora in acqua ed il prodotto che si separa viene seccato e ricristallizzato da benzolo bollente. Si ottiene una sostanza giallo-bruna, cristallina, che fonde a 157°, solubile negli alcali e che è identica al parabromoossiazobenzolo:



già noto.

Gr. 0,0843 di sostanza danno cc. 7 di azoto a 8° e 769 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$ |
|---|---------|-------------------------------------------------------------|
| N | 10.21   | 10.11                                                       |

Il benzolo da cui venne separata la sostanza, concentrato fortemente, lascia una massa cristallina rossa, costituita da parabromoazobenzolo, che rappresenta la maggior parte del prodotto. La reazione è quindi poco netta e fornisce scarso rendimento.

**Fisica-matematica.** — *Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie.* Nota del Corrisp. G. LAURICELLA.

Il prof. Volterra, in una serie di Note inserite in questi Rendiconti, ha istituita la teoria matematica generale della fisica ereditaria, studiando sistematicamente le equazioni integro-differenziali, dalle quali essa può farsi dipendere, mediante una nuova analisi, avente origine dal concetto del passaggio al limite, in base al quale egli aveva già da molti anni fondata la teoria delle funzioni di linea e successivamente quella delle equazioni integrali. Uno dei problemi di fisica-ereditaria, particolarmente considerato dal Volterra, è quello dell'equilibrio dei corpi elastici, relativamente al quale egli ha generalizzato le classiche teorie di Betti e di Somigliana, illustrando i risultati generali ottenuti con lo studio della deformazione di una sfera elastica isotropa per dati spostamenti in superficie e per date tensioni pure in superficie.

In alcune mie Note di questi Rendiconti, i cui risultati furono poi raccolti in una Memoria del Nuovo Cimento <sup>(1)</sup> risolvetti i problemi interno ed esterno dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie e per altri dati analoghi alle tensioni, applicando la teoria delle equazioni integrali di Fredholm. La prima difficoltà, che si incontra nell'applicare questa teoria ai problemi di elasticità, consiste nel fatto che i

<sup>(1)</sup> Serie V, vol. XIII, 1907 (*Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica*).

nuclei del sistema di equazioni integrali, tratto dalle formole di Somigliana, hanno delle singolarità tali che i risultati di Fredholm non possono essere applicati; e nelle mie citate Note, come nella mia detta Memoria, essa è superata mediante l'introduzione del concetto di pseudo-tensione <sup>(1)</sup>. Qualora si vogliano risolvere con metodo analogo i problemi di equilibrio elastico nel caso ereditario, se si ricorre ai doppi strati generali, contenuti nelle formole del Volterra, generalizzazione di quelle del Somigliana, la detta difficoltà si presenta ancora, aggravata dalle condizioni di ereditarietà; però essa può similmente essere superata, mediante una conveniente generalizzazione del concetto di pseudo-tensione, la quale richiede la risoluzione di un'equazione integrale di 1<sup>a</sup> specie di Volterra.

Bisogna avvertire che le equazioni integrali, che in questo modo si hanno per la risoluzione dei problemi di equilibrio nel caso ereditario, non sono più del tipo di quelle studiate da Fredholm; ma sono di natura più complessa; però possono facilmente ricondursi al detto tipo mediante artifici assai semplici, che saranno qui spiegati.

Per brevità nella presente Nota sarà considerato il solo problema dell'equilibrio di un corpo elastico isotropo finito per dati spostamenti in superficie nel caso ereditario, e saranno omessi gli altri problemi analoghi che potrebbero essere similmente risolti. Per la medesima ragione mi varrò qui dei risultati e delle notazioni contenute nelle due Note del prof. Volterra: *Sulle equazioni integro-differenziali della teoria dell'elasticità* <sup>(2)</sup>; *Equazioni integro-differenziali dell'elasticità nel caso della isotropia* <sup>(3)</sup>, che indicherò rispettivamente con Nota I e Nota II, e dei risultati e delle notazioni contenute nella mia citata Memoria; inoltre in qualche punto le dimostrazioni, che non presentano difficoltà, saranno risparmiate, e qualche volta i teoremi stessi non saranno enunciati.

1. Le equazioni indefinite tra le componenti  $u, v, w$  della deformazione di un solido elastico isotropo nel caso ereditario e nel caso in cui le forze di massa (come si può sempre supporre senza togliere nulla alla generalità) sono nulle, si possono scrivere <sup>(4)</sup>:

<sup>(1)</sup> Effettivamente l'introduzione delle pseudo-tensioni non è necessaria per vincere questa difficoltà; infatti i doppi strati corrispondenti alle pseudo-tensioni erano stati da me scritti per applicare il metodo di Neumann, indipendentemente dal concetto di pseudo-tensione, nella mia tesi di abilitazione *Equilibrio dei corpi elastici isotropi* (Cap. IV, § 1; Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, 1894). Il concetto di pseudo-tensione invece è necessario per discutere in modo esauriente le equazioni integrali relative al problema che si vuole risolvere. Analoga osservazione può ripetersi nel caso ereditario.

<sup>(2)</sup> Rendiconti dei Lincei, vol. XVIII, 2° sem., 1909, fasc. 9.

<sup>(3)</sup> Ibid., fasc. 12.

<sup>(4)</sup> Ibid, form. (3).



$$(1) \left\{ \begin{aligned} & A^2 u(t) + k \frac{\partial \theta(t)}{\partial x} + \\ & + \int_{t_0}^t \left[ \psi(t, \tau) \cdot A^2 u(\tau) + \{\varphi(t, \tau) + \psi(t, \tau)\} \frac{\partial \theta(\tau)}{\partial x} \right] d\tau = 0, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

Sia  $i$  una costante finita qualsiasi; e sia  $j(t, \tau)$  una funzione qualsiasi della medesima natura delle funzioni  $\varphi(t, \tau)$ ,  $\psi(t, \tau)$ . Posto:

$$(2) \left\{ \begin{aligned} X_{\sigma, t, j} &= \frac{du(t)}{dn} + k \theta(t) \cos \widehat{nx} + \\ & + i \left( \frac{\partial v(t)}{\partial x} \cos \widehat{ny} + \frac{\partial w(t)}{\partial x} \cos \widehat{nz} - \frac{\partial v(t)}{\partial y} \cos \widehat{nx} - \frac{\partial w(t)}{\partial z} \cos \widehat{nx} \right) + \\ & + \int_{t_0}^t \left\{ \psi(t, \tau) \frac{du(\tau)}{dn} + (\varphi + \psi) \theta(\tau) \cos \widehat{nx} + \right. \\ & \left. + j(t, \tau) \left( \frac{\partial v(\tau)}{\partial x} \cos \widehat{ny} + \frac{\partial w(\tau)}{\partial x} \cos \widehat{nz} - \dots \right) \right\} d\tau, \\ Y_{\sigma, t, j} &= \dots \dots \dots \\ Z_{\sigma, t, j} &= \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

si ha dalle (1), integrando per parti,

$$(3) \left\{ \begin{aligned} 0 &= \int_S \Sigma u(t) \left\{ A^2 u(t) + k \frac{\partial \theta(t)}{\partial x} + \right. \\ & + \int_{t_0}^t \left[ \psi(t, \tau) \cdot A^2 u(\tau) + \{\varphi + \psi\} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] d\tau \left. \right\} dS = \\ &= \int_S \Sigma u \left\{ A^2 u(t) + k \frac{\partial \theta}{\partial x} + i \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} \right) + \right. \\ & + \int_{t_0}^t \left[ \psi(t, \tau) \cdot A^2 u(\tau) + (\varphi + \psi) \frac{\partial \theta}{\partial x} + \right. \\ & \left. + j(t, \tau) \left( \frac{\partial^2 v(\tau)}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} - \dots \right) \right] d\tau \left. \right\} dS = \\ &= - \int_S \left\{ Au(t) + Av + Aw + k\theta^2 + \right. \\ & + 2i \left( \frac{\partial u(t)}{\partial y} \frac{\partial v(t)}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial x} \right) \left. \right\} dS + \\ & - \int_{t_0}^t d\tau \int_S \left\{ \psi(t, \tau) [A(u(\tau), u(t)) + A(v(\tau), v(t)) + A(w(\tau), w(t))] + \right. \\ & + (\varphi + \psi) \theta(\tau) \theta(t) + j(t, \tau) \left( \frac{\partial u(t)}{\partial y} \frac{\partial v(\tau)}{\partial x} + \dots + \frac{\partial u(\tau)}{\partial y} \frac{\partial v(t)}{\partial x} + \dots - \right. \\ & \left. \left. - \frac{\partial u(t)}{\partial x} \frac{\partial v(\tau)}{\partial y} - \dots - \frac{\partial u(\tau)}{\partial x} \frac{\partial v(t)}{\partial y} - \dots \right) \right\} dS + \\ & - \int_{\sigma} \Sigma u(t) \cdot X_{\sigma, t, j} d\sigma. \end{aligned} \right.$$

Insieme alle equazioni (1) è utile considerare le equazioni aggiunte (1)', che per brevità non scriveremo, e insieme alle (2), che chiameremo *componenti delle tensioni generali ereditarie*, converrà pure considerare le *componenti aggiunte*, che senza qui scrivere esplicitamente, indicheremo con  $X'_{\sigma,i,j}$ ,  $Y'_{\sigma,i,j}$ ,  $Z'_{\sigma,i,j}$ .

2. Le espressioni:

$$(4) \quad u' = \alpha \frac{1}{r} + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x^2}, \quad v' = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial y}, \quad w' = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial z},$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono legate dalla condizione integrale:

$$(5) \quad (1+k) \beta(T, t) + \int_t^T [\varphi(\tau, t) + 2\psi(\tau, t)] \beta(T, \tau) d\tau + k\alpha(T, t) + \\ + \int_t^T [\varphi(\tau, t) + \psi(\tau, t)] \alpha(T, \tau) d\tau = 0,$$

formano (1) una soluzione delle equazioni (1)'; e se, oltre alle posizioni contenute nella Nota II (§ 10) del prof. Volterra, facciamo le altre analoghe:

$$(6) \quad P(T, t) = i\beta(T, t) + \int_t^T j(\tau, t) \beta(T, \tau) d\tau,$$

$$(7) \quad Q(T, t) = i\alpha(T, t) + \int_t^T j(\tau, t) \alpha(T, \tau) d\tau,$$

si avrà, per le componenti aggiunte delle tensioni generali ereditarie corrispondenti alle (4).

$$(2)' \left\{ \begin{aligned} X'_{\sigma,i,j} &= \frac{d}{dn} \frac{1}{r} + \frac{N(T, t) + P(T, t)}{2} \left\{ 1 - 3 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \frac{d}{dn} \frac{1}{r}, \\ Y'_{\sigma,i,j} &= \left( \frac{N+P}{2} + Q \right) \left( \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r} \cos \widehat{nx} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos \widehat{ny} \right) + \\ &\quad - 3 \frac{N+P}{2} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d}{dn} \frac{1}{r}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

3. Tra le soluzioni  $u, v, w$  delle equazioni (1), le soluzioni  $u', v', w'$  delle equazioni aggiunte (1)', e le corrispondenti espressioni  $X_{\sigma,i,j}, Y_{\sigma,i,j}, \dots; X'_{\sigma,i,j}, \dots, \dots$  sussiste una formola di reciprocità, generalizzazione di quella di Betti, identica alla (1) della Nota I del prof. Volterra. Allora, isolando

(1) Volterra, Nota II, § 10.



il punto  $(\xi, \eta, \zeta)$  dell'interno del corpo elastico  $S$  ed applicando nel campo rimanente tale formola di reciprocità ad una soluzione qualsiasi della (1) e alle (4), si avrà, mediante artifici ben noti <sup>(1)</sup>,

$$(8) \quad -4\pi u(\xi, \eta, \zeta, T) = \frac{d}{dT} \int_{t_0}^T dt \left\{ \int_{\sigma} \Sigma u' X_{\sigma, i, j} d\sigma - \int_{\sigma} \Sigma u X'_{\sigma, i, j} d\sigma \right\}.$$

Posto poi:

$$\varphi(t) = if(t) + \int_{t_0}^t j(t, \tau) f(\tau) d\tau = A_3 f,$$

si ricava <sup>(2)</sup>:

$$\frac{d}{dT} \int_{t_0}^T P(T, t) F(t) dt = (A_2^{-1} - A_1^{-1}) A_3 F(T),$$

$$\frac{d}{dT} \int_{t_0}^T Q(T, t) F(t) dt = A_1^{-1} A_3 F(T);$$

e quindi <sup>(3)</sup>:

$$(8') \quad \left\{ \begin{aligned} & -4\pi u(\xi, \eta, \zeta, t) = \int_{\sigma} \left\{ \frac{1}{r} A_1^{-1} X_{\sigma, i, j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} (A_2^{-1} - A_1^{-1}) X_{\sigma, i, j} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial y} (A_2^{-1} - A_1^{-1}) Y_{\sigma, i, j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial z} (A_2^{-1} - A_1^{-1}) Z_{\sigma, i, j} \right\} d\sigma + \\ & - \int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} \frac{1}{r} u + \frac{1}{2} \left\{ 1 - 3 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \frac{d}{dn} \frac{1}{r} (A_2^{-1} A_1 + A_2^{-1} A_3 - A_1^{-1} A_3 - 1) u + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r} \cos \widehat{nx} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos \widehat{ny} \right) (A_2^{-1} A_1 + A_2^{-1} A_3 + A_1^{-1} A_3 - 1) v + \right. \\ & \quad \left. - \frac{3}{2} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d}{dn} \frac{1}{r} (A_2^{-1} A_1 + A_2^{-1} A_3 - A_1^{-1} A_3 - 1) v + \dots \right\} d\sigma. \end{aligned} \right.$$

4. Si determini la funzione  $j(\tau, t)$  in modo che sia soddisfatta la condizione:

$$(9) \quad \frac{N+P}{2} + Q = 0,$$

ossia in modo che sia soddisfatta l'equazione integrale:

$$(9') \quad \beta(T, t) + i \{ 2\alpha(T, t) + \beta(T, t) \} + \int_t^T \psi(\tau, t) \beta(T, \tau) d\tau + \\ + \int_t^T j(\tau, t) \{ 2\alpha(T, \tau) + \beta(T, \tau) \} d\tau = 0.$$

<sup>(1)</sup> Volterra, Nota II, § 10.

<sup>(2)</sup> Volterra, Nota II, § 11.

<sup>(3)</sup> Volterra, Nota II, § 12.

Poichè, come risulta dalla (5) e dalla (15) contenuta nella Nota II del Volterra,

$$\alpha(t, t) = 1, \quad \beta(t, t) = -\frac{k}{1+k}, \quad 2\alpha(t, t) + \beta(t, t) = \frac{2+k}{1+k},$$

supposto:

$$(10) \quad i = \frac{k}{2+k};$$

risulta dalla teoria delle equazioni integrali di 1<sup>a</sup> specie di Volterra <sup>(1)</sup> che per  $k \geq -\frac{2}{3}$  si può certamente assegnare un limite superiore finito dei valori di  $j(\tau, t)$ .

Distingueremo il caso relativo alle ipotesi (9), (10), chiamandolo delle *pseudo tensioni ereditarie*.

In questo caso, valendosi di trasformazioni identiche a quelle contenute nei §§ 7 e 8 al Cap. I della mia citata Memoria e seguendo il procedimento tenuto dal prof. Volterra al § 3 della sua Nota: *Sulle equazioni integro-differenziali* <sup>(2)</sup>, si ottengono alcuni teoremi di unicità, analoghi a quelli contenuti nei §§ 7, 8 e 9 della mia citata Memoria. Ci limiteremo qui ad enunciare solo il seguente:

*u, v, w siano integrali delle equazioni (1) nel campo S, tali che valga per essi la formola di integrazione per parti (3), e tali ancora che per un certo intervallo di tempo si abbia:*

$$(nei \text{ punti di } \sigma) \quad u = v = w = 0,$$

*si avrà per  $k \geq -\frac{2}{3}$  e per tutto l'intervallo di tempo:*

$$(nei \text{ punti di } S) \quad u = v = w = 0.$$

5. Osserviamo che nel caso delle pseudo-tensioni ereditarie, in virtù della (9'), si ha, qualunque sia la funzione  $F(T)$ ,

$$(A_2^{-1}A_1 + A_2^{-1}A_3 + A_1^{-1}A_3 - 1) F(T) = 0,$$

$$(A_2^{-1}A_1 + A_2^{-1}A_3 - A_1^{-1}A_3 - 1) F(T) = -2 A_1^{-1}A_3 F(T);$$

e così, posto:

$$(11) \quad L_{\sigma}' = \left\{ 1 - 3 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \frac{d}{dn} \frac{1}{r}, \quad M_{\sigma}' = -3 \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d}{dn} \frac{1}{r},$$

$$N_{\sigma}' = -3 \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial z} \frac{d}{dn} \frac{1}{r},$$

<sup>(1)</sup> Annali di Matematica, t. XXV, serie II, pag. 153, § 11 (anno 1897).

<sup>(2)</sup> Rendiconti dei Lincei, vol. XVIII, serie 5<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., fasc. 4.



il secondo integrale al secondo membro della formola (8') diviene in questo caso:

$$\int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} \frac{1}{r} u - \sum L_{\sigma'} A_1^{-1} A_3 u \right\} d\sigma.$$

Ciò premesso, si considerino le tre espressioni (*pseudo-doppi strati elastici ereditari*):

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} U(\xi, \eta, \zeta, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} \frac{1}{r} u(t) - \sum L_{\sigma'} A_1^{-1} A_3 u \right\} d\sigma, \\ V(\xi, \eta, \zeta, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} \frac{1}{r} v(t) - \sum L_{\sigma''} A_1^{-1} A_3 u \right\} d\sigma, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

dove  $L_{\sigma''}, \dots, L_{\sigma'''}, \dots$  sono le espressioni analoghe alle (11), e dove  $u(t), v(t), w(t)$  sono funzioni finite e continue dei punti di  $\sigma$  e del tempo  $t$ , date ad arbitrio. Le espressioni (12) formano una soluzione delle equazioni (1) in tutto il campo  $S$ ; e se si considera sulla superficie  $\sigma$  un sistema di coordinate curvilinee  $\alpha, \beta$ ; e se si indicano con  $U(\alpha', \beta', t), V(\alpha', \beta', t), W(\alpha', \beta', t)$  rispettivamente ciò che divengono le (12), quando il punto  $P \equiv (\xi, \eta, \zeta)$  coincide col punto  $P' \equiv (\alpha', \beta')$  di  $\sigma$ , avremo, ripetendo i ragionamenti contenuti nel § 7 (Cap. II) della mia citata Memoria,

*se il punto  $P \equiv (\xi, \eta, \zeta)$  si avvicina indefinitamente al punto  $P' \equiv (\alpha', \beta')$  di  $\sigma$ , mantenendosi sempre nell'interno del campo finito  $S$ , varranno le formole:*

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \lim_{P=P'} U(\xi, \eta, \zeta, t) &= u(\alpha', \beta', t) + U(\alpha', \beta', t), \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

*per qualunque valore del tempo  $t$ .*

Altri risultati analoghi si hanno, come estensione dei noti teoremi sui doppi strati e sugli strati semplici (cfr. mia cit. Memoria, §§ 7, 8, 9, 10 del Cap. II), che ci risparmiamo di enunciare.

Tutti i risultati fin qui considerati relativamente al sistema di equazioni integro-differenziali (1) possono ripetersi, con le dovute modificazioni, per il sistema aggiunto (1').

6. Per la determinazione di una soluzione  $u, v, w$  delle equazioni (1), nel campo  $S$  corrispondente a dati valori di queste funzioni nei punti di

$\sigma$  durante un certo intervallo di tempo, osserviamo anzitutto che nel caso delle pseudo-tensioni ereditarie si ha, qualunque sia la funzione  $F(t)$ ,

$$\begin{aligned} -\mathbf{A}_1^{-1}\mathbf{A}_2\mathbf{F}(t) &= -i\mathbf{F}(t) + \int_{t_0}^t \mathbf{H}(t, \tau) \mathbf{F}(\tau) d\tau = \\ &= -\frac{k}{2+k}\mathbf{F}(t) + \int_{t_0}^t \mathbf{H}(t, \tau) \mathbf{F}(\tau) d\tau \end{aligned}$$

con  $\mathbf{H}(t, \tau)$  funzione finita e continua dipendente da  $g(t, \tau)$  e  $\psi(t, \tau)$ .

Indichiamo poi con  $r'$  e con  $L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta')$ ,  $M'(\alpha, \beta; \alpha', \beta')$ ,  $N'(\alpha, \beta; \alpha', \beta')$  ciò che divengono rispettivamente  $r$  e le espressioni (11), quando il punto  $(x, y, z)$  coincide col punto  $(\alpha, \beta)$  di  $\sigma$  ed il punto  $\mathbf{P} \equiv (\xi, \eta, \zeta)$  col punto  $\mathbf{P}' \equiv (\alpha', \beta')$ ; e poniamo:

$$\begin{aligned} X_{\sigma}'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') &= \frac{d}{dn} \frac{1}{r'} - \frac{k}{2+k} L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta'), \\ Y_{\sigma}'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') &= -\frac{k}{2+k} M'(\alpha, \beta; \alpha', \beta'), \dots \end{aligned}$$

Risulterà:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(\alpha', \beta', t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma}'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u \cdot d\sigma + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t \mathbf{H}(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u(\tau) d\sigma; \end{aligned}$$

e similmente, mediante notazioni analoghe, si avrà:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(\alpha', \beta', t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma}''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u \cdot d\sigma + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t \mathbf{H}(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u(\tau) d\sigma, \\ \mathbf{W}(\alpha', \beta', t) &= \dots \end{aligned}$$

Ciò premesso, si consideri il sistema di equazioni integrali:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} &\varphi(\alpha', \beta', t) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma}'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \varphi(\alpha, \beta, t) d\sigma + \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t \mathbf{H}(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \varphi(\alpha, \beta, \tau) d\sigma = u(\alpha', \beta', t), \\ &\psi(\alpha', \beta', t) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma}''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \psi(\alpha, \beta, t) d\sigma + \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t \mathbf{H}(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \psi(\alpha, \beta, \tau) d\sigma = v(\alpha', \beta', t), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$





sistema omogeneo corrispondente al sistema (16'), che è equivalente al sistema omogeneo corrispondente al sistema (14), ed il sistema omogeneo aggiunto. Introducendo gli strati elastici aggiunti e le corrispondenti pseudo-tensioni ereditarie, e valendosi di ragionamenti analoghi a quelli contenuti nel § 2 (Cap. IV) della mia citata Memoria, si dimostra che il sistema omogeneo aggiunto del sistema (14), e quindi ancora il sistema omogeneo aggiunto del sistema (16'), non ammettono per  $k \geq -\frac{2}{3}$  soluzione alcuna; allora neppure il sistema omogeneo corrispondente al sistema (16') ammette soluzione alcuna. Di qui si deduce, in virtù della teoria di Fredholm, che il sistema (16'), ossia il sistema (14) per  $k \geq \frac{2}{3}$  ammette una soluzione finita e continua  $\varphi(\alpha', \beta', t), \psi(\alpha', \beta', t), \chi(\alpha', \beta', t)$  ed una solamente.

Ciò premesso, è facile dimostrare <sup>(1)</sup>, valendosi del teorema sui doppi strati generali, enunciato al § 5, e delle equazioni (14), che il sistema di pseudo-doppi strati elastici ereditari aventi per densità le funzioni  $\varphi(\alpha', \beta', t), \psi(\alpha', \beta', t), \chi(\alpha', \beta', t)$ , risolve per  $k \geq -\frac{2}{3}$  il problema interno proposto.

**Fisica.** — *I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo.* Nota del Corrisp. A. GARBASSO.

**Chimica fisica.** — *Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla.* Nota del Corrisp. A. PIUTTI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Matematica.** — *Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green.* Nota della Sig.<sup>na</sup> A. M. MOLINARI, presentata dal Corrisp. A. DI LEGGE.

Il metodo delle immagini di Lord Kelvin, lascia speditamente risolvere il problema della  $\Delta^2$  per un campo limitato da due piani paralleli; esso si presta, infatti, ad una facile determinazione della cosiddetta funzione di Green relativa a tale campo. Ma dobbiamo, purtroppo, osservare che, non ostante l'eleganza del metodo e la semplicità del risultato, noi non possiamo contentarcene, per la lentissima convergenza della serie che esprime la funzione di Green.

<sup>(1)</sup> Cfr. mia cit. Memoria, Cap. IV, § 3.

Il metodo di Fourier (sul quale ho in corso di stampa un lavoro negli Annali dell'Accademia Politecnica di Oporto) conduce, è vero, ad un risultato di più breve apparenza; e, forse, anche effettivamente più breve dal punto di vista pratico: ma il vantaggio non è tanto, quanto quello che può ricavarsi da un procedimento, già da un pezzo esistente, che ha servito ad applicare il metodo delle immagini a casi ai quali pareva inapplicabile.

Tale metodo è un'estensione naturale del metodo di Green.

Esso si trova esposto in una Memoria del dott. Luciano Orlando: *Sopra alcuni problemi di Fisica Matematica*, inserita negli Atti della R. Accademia di Messina del 1905.

Noi vogliamo qui brevemente farne cenno.

Se  $u(\xi, \eta, \zeta)$  e  $H(\xi, \eta, \zeta)$  rappresentano, in un campo  $S$  a tre dimensioni, due funzioni regolari, valgono tanto il teorema di Green

$$(1) \quad 4\pi u(x, y, z) = \int_{\sigma} \left( u \frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{1}{r} \frac{du}{dn} \right) d\sigma - \int_S \frac{1}{r} \Delta^2 u dS$$

quanto il lemma

$$(2) \quad 0 = \int_{\sigma} \left( u \frac{dH}{dn} - H \frac{du}{dn} \right) d\sigma + \int_S (u \Delta^2 H - H \Delta^2 u) dS,$$

intendendo per  $n$  la normale rivolta verso l'interno di  $S$ , e che gli integrali in  $dS$ ,  $d\sigma$  siano riferiti ad elementi che circondano  $A(\xi, \eta, \zeta)$  e, rispettivamente estesi a tutto  $S$  od a tutto  $\sigma$ .

Per sottrazione, si ricava

$$(3) \quad 4\pi u(x, y, z) = \int_{\sigma} \left[ u \left( \frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{dH}{dn} \right) - \frac{du}{dn} \left( \frac{1}{r} - H \right) \right] d\sigma - \int_S \left[ \left( \frac{1}{r} - H \right) \Delta^2 u + u \Delta^2 H \right] dS.$$

Supponiamo ora che della funzione  $u$  regolare in  $S$  sia noto

$\Delta^2 u$  in ogni punto del campo,

$u$  in ogni punto del contorno:

allora risulta incognita nell'espressione (3) la quantità

$$(4) \quad \int_{\sigma} \frac{du}{dn} \left( \frac{1}{r} - H \right) d\sigma + \int_S u \Delta^2 H dS$$

poichè incognite sono  $(u)_\sigma \left( \frac{du}{dn} \right)_\sigma$ .

Se ora conosciamo una funzione  $H$  tale che nel secondo membro della (3) rimangano soltanto da determinarsi alcune *costanti*, allora diremo  $H$  *prima funzione ausiliare*.

Per esempio, se

$$\frac{1}{r} - H \quad \text{in ogni punto del contorno,}$$

$$\Delta^2 H \quad \text{in ogni punto del campo}$$

fossero polinomî nelle coordinate del polo  $A(x, y, z)$ , anche la grandezza (4) sarebbe un polinomio nelle coordinate del polo. I coefficienti (*costanti*) si potrebbero calcolare facendo successivamente tendere il polo verso altrettanti punti del contorno (ove  $u$  è nota).

La nostra ipotesi è più generale di quella di Green, poichè, posto al contorno

$$\left(\frac{1}{r} - H\right)_\sigma = 0,$$

e nel campo  $(\Delta^2 H)_s = 0$ ; la funzione regolare  $H$  diventa la funzione di Green.

Per un campo  $S$  limitato da due piani paralleli si determina facilmente la funzione di Green, cioè, dunque, la funzione ausiliare che verifica regolarmente la  $\Delta^2 = 0$  in ogni punto, e acquista in ogni punto del contorno un valore eguale a quello ivi acquistato dalla funzione  $\frac{1}{r}$  (che è invece discontinua nel polo).

Siano  $\zeta = h$ ,  $\zeta = -h$  i due rispettivi piani; sia  $A_0(x, y, z)$  un polo in  $S$ ,  $A_1$  il punto simmetrico di  $A_0$  rispetto a  $\sigma_1$ , e  $A'_1$  il punto simmetrico di  $A_0$  rispetto a  $\sigma_2$ ; diremo in generale  $A_{2i}$  il punto simmetrico di  $A_{2i-1}$  rispetto a  $\sigma_2$  (lasciando che  $i$  prenda i valori dei numeri naturali); e diremo  $A_{2i+1}$  il punto simmetrico di  $A_{2i}$  rispetto a  $\sigma_1$ .

In modo analogo  $A'_{2i+1}$ ,  $A'_{2i}$  saranno fra di loro simmetrici rispetto a  $\sigma_2$ , e  $A'_{2i-1}$ ,  $A'_{2i}$  rispetto al piano  $\sigma_1$ .

La distanza fra  $A_0$  ed un punto  $A$  di coordinate  $(\xi, \eta, \zeta)$  indichiamola con  $r$ ; poi con  $r_v$ ,  $r'_v$  le rispettive distanze di  $A$  da  $A_v$ ,  $A'_v$ ; cioè scriveremo

$$(5) \quad r_v^2 = (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + [\xi + (-1)^v (2h^v - z)]^2$$

$$(6) \quad r'_v{}^2 = (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + [\xi - (-1)^v (2h^v + z)]^2.$$

Ciò premesso, la serie

$$(7) \quad G_1 = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-1)^{v+1}}{r_v} + \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-1)^{v+1}}{r'_v}$$



somma di due serie che, come è chiaro, convergono uniformemente in  $S$ , è la prima funzione di Green; noi la possiamo anche scrivere

$$(8) \quad G_1 = s_1 + s'_1,$$

avendo posto

$$s_1 = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4} + \dots$$

$$s'_1 = \frac{1}{r'_1} - \frac{1}{r'_2} + \frac{1}{r'_3} - \frac{1}{r'_4} + \dots$$

Poichè le due serie  $s_1, s'_1$  sono perfettamente analoghe, ci basterà considerare la prima.

Supponiamo di voler ottenere l'approssimazione  $1/1000$  nella valutazione della serie  $G_1$ .

Si sa che i termini di  $s_1$  sono, in valore assoluto, decrescenti, hanno i segni alternati, e che l'errore è più piccolo del modulo del primo termine trascurato. Chiamandolo  $r_v$ , possiamo scrivere

$$(9) \quad r_v > 2h\nu,$$

cioè deve essere

$$2h\nu > 1000$$

Se ne ricava

$$(10) \quad \nu h > 500.$$

Per  $h = 1$  occorrerebbero, 500 termini della serie  $s_1$  per avere l'approssimazione di  $1/1000$  che non ne occorran meno si dimostra molto facilmente con considerazioni analoghe a quelle che seguiranno.

Per ovviare all'inconveniente di dover sommare tanti termini per avere una approssimazione molto modesta, osserviamo che l'introduzione delle funzioni ausiliari, più generali delle funzioni di Green, lascia raggiungere, con maggior rapidità, un'approssimazione migliore.

Scriviamo

$$(11) \quad \left[ \frac{1}{r_1} - \left( \frac{1}{r_1} \right)_0 \right] - \left[ \frac{1}{r_2} - \left( \frac{1}{r_2} \right)_0 \right] - \left[ \frac{1}{r_3} - \left( \frac{1}{r_3} \right)_0 \right]$$

intendendo per  $(r_v)_0$  il valore di  $r_v$  in un polo ausiliare (per esempio a metà distanza fra i due piani); essa equivarrà per la convergenza a

$$\sum_v \frac{k}{(r_v)^2}.$$

Ma possiamo anche proseguire, adoperando, per esempio la serie

$$(12) \quad \sum_v \left\{ \frac{1}{r_v} - \left( \frac{1}{r_v} \right)_0 - z \left( \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right)_0 - \dots - \frac{z^{n-1}}{\pi(n-1)} \left( \frac{\partial^{n-1} \frac{1}{r_v}}{\partial z^{n-1}} \right)_0 \right\}.$$

Osserviamo che il termine generale di questa serie rappresenta

$$(13) \quad \frac{s^n}{\pi(n)} \left( \frac{\partial^n \frac{1}{r}}{\partial s^n} \right)^m$$

dove  $m$  denota un opportuno punto intermedio: esso non supera dunque certamente, in valore assoluto, il valore

$$(14) \quad \frac{h^n}{(r_v)_0^{n+1}}$$

come si può vedere dalla formula

$$\left| \frac{\partial^n \frac{1}{r}}{\partial t^n} \right| \leq \frac{\pi(n)}{r^{n+1}},$$

che è la (6) del citato lavoro del dott. Orlando.

La formula (9) mostra allora che, se consideriamo la serie

$$(15) \quad \sum_v \frac{h^n}{(2h\nu)^{n+1}}$$

noi avremo considerato una serie maggiorante. L'integrale definito

$$\int_m^\infty \frac{h^n}{(2hx)^{n+1}} dx = \frac{n}{2^{n+1} h m^n}$$

serve (come è noto da un teorema generale di Cauchy) a dare un'idea dell'approssimazione del resto della serie (15).

È facile vedere con quanta rapidità si possa, disponendo opportunamente di  $m$ , o di  $n$ , o di  $m, n$  insieme, raggiungere la richiesta approssimazione.

Anche nel caso semplicissimo del semispazio, si può sostituire alla funzione di Green (rappresentata dall'inversa della distanza del punto mobile dal simmetrico del polo) una funzione ausiliare del tipo indicato dal termine che si trova nella formula (12).

Con ciò non si semplifica certamente la funzione di Green, che è semplicissima, essendo costituita da un termine solo, ma si rende più facilmente valutabile per approssimazione l'integrale sotto cui questa funzione verrà a figurare nella formula risolutiva, nel caso (frequentissimo) nel quale la valutazione di questo integrale non si possa fare esattamente.

**Astronomia.** — *La sincronizzazione elettrica ordinaria usata intermittenemente, per subordinare un pendolo oscillante secondo il tempo medio, ad uno oscillante secondo il tempo siderale.* Nota del dott. GUIDO HORN, presentata dal Corrisp. M. RAJNA.

Il problema della compensazione del pendolo, studiato e risolto in varie maniere negli ultimi 200 anni, dall'epoca di Harrison in poi, fu affrontato nell'anno 1847 anche dall'astronomo Faye (<sup>1</sup>), il quale pensò che collocando un orologio in quello strato della crosta terrestre (circa 25 metri sotto il suolo, per la latitudine ed il clima di Parigi), per il quale le variazioni di temperatura sono quasi nulle, sarebbe stata soppressa la causa principale degli andamenti irregolari. Per trasmettere poi all'osservatore il tempo dell'orologio, relegato a quella profondità, egli proponeva di servirsi (come sovente ancora si fa) d'un quadrante animato non già dal solito meccanismo d'orologeria, ma da un elettromagnete, congiunto con l'orologio sotterraneo in modo, che gli scatti dell'ancora e dell'indice dei secondi fossero sincroni alle oscillazioni del pendolo.

L'inconveniente presentato dal quadrante, che cessa di segnare il tempo quando s'arresti l'orologio motore, indusse il Foucault (<sup>2</sup>) a modificare il progetto del Faye: egli sostituì al quadrante vuoto un orologio completo il cui pendolo era munito alla sua estremità libera d'un'ancora di ferro dolce, che s'incontrava in due elettromagneti, fissati sulla cassa dell'orologio, a breve distanza dalle massime elongazioni dell'ancora. Congiungendo quindi gli elettromagneti con l'orologio principale in modo, che la corrente vi passasse nel momento in cui il pendolo principale raggiungeva le sue elongazioni massime, il pendolo secondario veniva ricondotto ogni secondo, se non vi si trovava già di per sè, nella posizione che avrebbe dovuto occupare, quando il suo andamento fosse stato identico a quello del pendolo principale.

L'utilità di questo sistema fu riconosciuta subito e dovunque; si ottiene la perfetta sincronizzazione con una corrente debolissima (15 m. amp.), anche quando l'orologio secondario sia di mediocre costruzione, e raggiunge lo scopo mirato da Foucault, d'assicurare all'osservatore l'ininterrotta segnalazione del tempo, pur quando s'arresti l'orologio principale. I diversi costruttori introdussero qualche variante sia nel numero che nella disposizione degli elettromagneti, ed il sistema fu applicato finora per sincronizzare pendoli che oscillano secondo il medesimo tempo.

(<sup>1</sup>) Comptes rendus d. s. de l'Acad. des Sciences, 1847, pag. 380.

(<sup>2</sup>) Comptes rendus, loc. cit.



Ma esso può servire anche per subordinare l'un l'altro due orologi i cui pendoli oscillino, l'uno secondo il tempo medio e l'altro secondo il tempo siderale, approfittando della circostanza che questi due pendoli si trovano contemporaneamente nella medesima fase d'oscillazione ogni  $6^m 6^s, 242$  di tempo siderale (ossia ogni  $6^m 5^s, 242$  di tempo medio); quindi facendo agire il congegno della sincronizzazione ordinaria non già ogni secondo, ma ogni  $6^m 6^s, 242$  di tempo siderale (per la durata di qualche secondo), l'andamento del pendolo di tempo medio sincronizzato sarà legato a quello del pendolo di tempo siderale sincronizzante.

Quest' intermittenza della corrente s'ottiene inserendo nel circuito della sincronizzazione ordinaria due ruote, ingrananti l'una nell'altra, la minore delle quali è imperniata nell'asse che porta l'indice dei secondi dell'orologio di tempo siderale ed è munita di 10 denti; la maggiore ne ha invece 61 e ruota intorno ad un asse indipendente, chiudendo ogni volta che compie una rotazione il circuito della sincronizzazione ordinaria, per la durata di 4 o 5 secondi.

Per ottenere tra due ruote dentate un rapporto uguale a  $6^m 6^s, 242$ , il numero dei denti dovrebbe essere troppo grande e sarebbe praticamente impossibile introdurre ruote di tali dimensioni nel meccanismo d'orologeria, mentre ruote di 61 e 10 denti che danno il rapporto  $6^m 6^s, 0$  sono di facile adattamento anche in un orologio di piccole dimensioni. La frazione di tempo che si trascura così è di  $0^s, 00066$ , essendo 366 secondi di tempo siderale uguali a  $365,00066$  di tempo medio. Il pendolo di tempo medio sarà quindi costretto ad oscillare, durante 366 secondi di tempo siderale, 365 volte, invece di  $365,00066$ ; esso ritarderà ogni 6 minuti circa:  $0^s, 00066$ , ossia in un giorno medio  $0^s, 156$  secondi di tempo medio, vale a dire: ammesso che la variazione diurna del pendolo di tempo siderale sincronizzante sia eguale a zero, il pendolo di tempo medio sincronizzato ritarderà giornalmente rispetto al tempo medio esatto:  $0^s, 156$  secondi.

Il sincronismo dei due pendoli ha luogo naturalmente durante un'unica oscillazione; nell'oscillazione successiva il pendolo di tempo siderale precede già l'altro di  $1/366$ : converrà quindi abbreviare al minimo tempo possibile l'azione della sincronizzazione ordinaria. Facendola agire, per es., per cinque secondi successivi, l'accelerazione provocata al quinto secondo dal pendolo di tempo siderale sarà appena d'un centesimo di secondo, praticamente inavvertibile.

L'esperienza ha dimostrato che la sincronizzazione ordinaria può rimanere esclusa per più di due ore senza che il pendolo sincronizzato muti il suo andamento, purchè questo, privato il pendolo della sincronizzazione, non ecceda i 15 secondi giornalieri; e si può a ragione prevedere che neanche l'esclusione della corrente per la durata di 6 minuti permetterà al pendolo sincronizzato di riacquistare la sua indipendenza.

Modificando convenientemente il rapporto tra i denti delle due ruote si potrà subordinare invece il pendolo di tempo siderale a quello di tempo medio; tuttavia il primo sistema sarà preferito, essendo il tempo siderale la conseguenza immediata della rotazione perfettamente uniforme della terra e perciò molto più agevole a determinarsi del tempo medio, non rappresentato dal movimento di nessun corpo celeste.

**Matematica.** — *Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica.* Nota del prof. M. PANNELLI, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

**Meccanica celeste.** — *Sulle orbite periodiche.* Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

**Economia matematica.** — *Contributo alla teoria matematica della dinamica economica.* Nota del dott. L. AMOROSO, presentata dal Corrisp. M. PANTALEONI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Sulla misura del calore specifico dei metalli a temperature elevate.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. Ho avuto due volte l'occasione di riferire all'Accademia <sup>(1)</sup> su alcune proprietà dei filamenti molto sottili percorsi da correnti elettriche variabili.

Ebbi allora a dimostrare che alle oscillazioni periodiche della potenza elettrica consumata nel filo corrispondono variazioni periodiche nella sua temperatura, e quindi nella sua resistenza; le oscillazioni di temperatura si compiono con uno spostamento di fase rispetto a quelle della potenza; tale ritardo di fase, e la escursione massima, dipendono da alcune costanti caratteristiche del filo, in modo che la teoria esattamente prevede.

Le variazioni periodiche di resistenza, con pulsazione doppia di quella della f. e. m., creano un terzo armonico nella corrente che traversa il filo, e la teoria ne prevede l'ampiezza e la fase in funzione degli elementi sopra

<sup>(1)</sup> O. M. Corbino, Rend. Lincci, XIX, 1° sem, pag. 133, 1910; ibid. XX, 1° sem., pag. 222, 1911.

indicati. L'esperienza, eseguita con un particolare dispositivo delicatissimo atto all'esame col tubo di Braun del terzo armonico introdotto, diede il risultato previsto, e si poté dalle fotografie delle curve di Lissajous ottenute dedurre il valore di  $\frac{c}{a}$ , cioè del rapporto tra la capacità calorifica e il coefficiente termico di variabilità della resistenza del filo, nei limiti in cui ne variava la temperatura.

L'esperienza mi aveva già dato la conferma di un'altra previsione della teoria, che cioè il filamento possiede un effetto parzialmente raddrizzatore sulla corrente alternata, e dà luogo perciò alla produzione di una componente di corrente continua, quando la f. e. m. agente non è puramente sinusoidale, ma contiene il secondo armonico.

Il risultato naturale di tutte queste ricerche doveva essere lo studio sistematico dei valori di  $\frac{c}{a}$  per diversi filamenti, e a tutte le temperature possibili; quel rapporto rappresenta, come ebbi allora a notare, una costante fisica ben definita del corpo, indipendente dalla conoscenza così difficile della temperatura vera di esso; e precisamente esprime il rapporto tra la quantità di calore assorbita dal filo nel riscaldarsi e la corrispondente alterazione *relativa* della resistenza. Così si ottenne allora che alla temperatura di regime della lampada Osram occorrono circa 0,1 piccole calorie per scaldare di tanto ogni grammo della sua massa che la sua resistenza risulti variata di un millesimo. Un dato numerico di questo genere resta assolutamente incontrollabile, non esistendo altri metodi che permettano di ottenere indicazioni qualsiasi sulla capacità calorifica del filo a quelle temperature elevate. Ma ciò accresce l'interesse a estendere le ricerche, atte a fornirci dei dati inaccessibili per altra via. Purtroppo la ricerca col tubo Braun richiede un numero rilevante di lampade, con funzionamento a temperatura elevata; diminuendo la temperatura di funzionamento l'ampiezza del terzo armonico diviene invero troppo piccola per essere misurata; occorre inoltre che il filamento sia di estrema sottigliezza, qualora non si possa abbassare convenientemente la frequenza della corrente alternata.

2. Dopo una serie di tentativi in varie direzioni mi son fermato a un nuovo metodo che passo a descrivere, e che sembra il più adatto a una ricerca sistematica, perchè di sensibilità quasi illimitata, e di impiego agevole e sicuro, richiedendo solo una lampadina montata col filo in esame, e un ponte di Wheatstone.

Si considerano in questo metodo i processi termici che hanno luogo nel filamento quando trovandosi esso inserito, oltre a una resistenza zavorra  $R$ , in un circuito nel quale agisce la f. e. m.  $e$ , si opera una piccola e brusca diminuzione —  $\Delta R$  nella resistenza  $R$ .

La temperatura del filamento passa da  $T_0$  a  $T_0 + \Theta$ ; ma il passaggio non è istantaneo a causa della sua inerzia calorifica.



Indicando con  $\vartheta$  l'eccesso raggiunto al tempo  $t$  sulla temperatura iniziale  $T_0$ , con  $c$  la capacità calorifica (in unità meccaniche), con  $a$  il coefficiente di variazione della resistenza  $r_0$  con la temperatura, fra i limiti  $T_0$  e  $T_0 + \Theta$  e riferito a  $r_0$ , ed esprimendo infine con  $f(T)$  la quantità di energia emessa per unità di tempo alla temperatura attuale  $T = T_0 + \vartheta$ , si avrà:

$$(1) \quad f(T_0) = \frac{e^2}{(R + r_0)^2} r_0 = W$$

$$(2) \quad c \frac{d\vartheta}{dt} + f(T_0 + \vartheta) = \frac{e^2 r_0 (1 + a\vartheta)}{[R - \Delta R + r_0(1 + a\vartheta)]^2}.$$

Si noti che  $a$  denota, come si è detto, il coefficiente di variazione riferito alla resistenza  $r_0$  a  $T_0$ , e non alla resistenza allo zero centigrado. Il coefficiente  $a$ , che fu da me già adoperato nelle due Note citate, si identifica perciò col coefficiente termico *vero* considerato recentemente dal Pirani (<sup>1</sup>).

Il numero  $a\vartheta$  rappresenta così la variazione relativa al tempo  $t$  della resistenza iniziale  $r_0$ : essa sarà molto piccola se si suppone piccola  $\Delta R$ ; noi riterremo perciò trascurabili i termini di second'ordine in  $\frac{\Delta R}{R + r_0}$  e in  $a\vartheta$ . Si potrà allora scrivere:

$$c \frac{d\vartheta}{dt} + f(T_0 + \vartheta) = \frac{e^2}{(R + r_0)^2} \left[ 1 + 2 \frac{\Delta R - r_0 a\vartheta}{R + r_0} + a\vartheta \right].$$

Si sviluppi  $f(T_0 + \vartheta)$  in serie di Taylor limitandola al 2° termine; e si tenga presente la (1) nella quale  $W$  denota l'energia consumata nelle condizioni iniziali. Si avrà:

$$c \frac{d\vartheta}{dt} + \vartheta f'(T_0) = W \left( 1 - 2 \frac{r_0}{R + r_0} \right) a\vartheta + 2W \frac{\Delta R}{R + r_0}$$

o anche, ponendo

$$(3) \quad P = W \frac{r_0 - R}{r_0 + R} + \frac{1}{a} f'(T_0)$$

potremo scrivere

$$c \frac{d\vartheta}{dt} + P\vartheta = 2 \frac{W}{a} \frac{\Delta R}{r_0 + R}.$$

Questa relazione ci dice che la temperatura aumenta nel filamento, a partire da  $T_0$ , con la stessa legge con cui aumenta la corrente nel periodo variabile in un circuito induttivo di resistenza  $P$  e autoinduzione  $\frac{c}{a}$ .

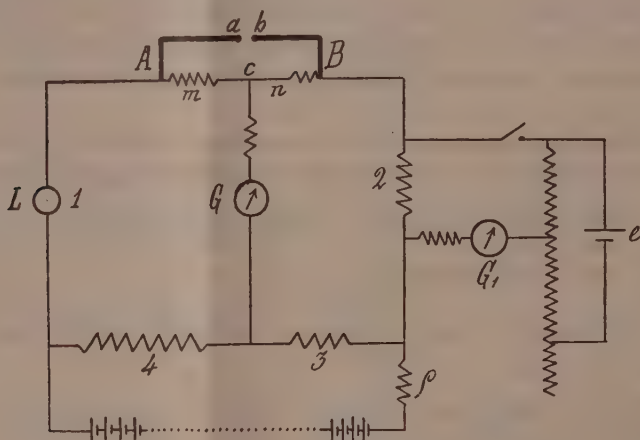
(<sup>1</sup>) Pirani v. M., Berichte der Deutsch. Physik. Gesell., XIII Jahrg., pag. 929, 1911.

E perciò, detto  $\Theta$  l'accrecimento totale di temperatura al di sopra della temperatura iniziale  $T_0$ , si avrà

$$(4) \quad \Theta = \Theta \left( 1 - e^{-\frac{P}{c/a} t} \right).$$

Si conserva cioè ancora in questo caso l'analogia tra le variazioni di temperatura del filamento e la corrente nei circuiti induttivi, analogia messa in luce nelle mie precedenti Note per il caso delle f. e. m. alternate.

3. Si supponga adesso che il filamento costituisca una delle branche di un ponte di Wheatstone, e che a un certo istante, mentre il ponte è in equilibrio, si faccia corto circuito tra i punti  $a$  e  $b$ , mettendo così fuori delle branche del ponte le resistenze  $m, n$ .



Si modificherà, allora, la resistenza complessiva del tratto 1, 2, e perciò muterà la temperatura e la resistenza del filamento  $L$ , poichè esso viene percorso da una corrente alquanto più intensa. Ma scegliendo opportunamente le resistenze  $m$  ed  $n$ , sopprese a destra e a sinistra di  $C$ , si può facilmente ottenere che malgrado la mutata resistenza di  $L$  si abbia ancora l'equilibrio *finale* nel ponte, poichè vengono anche mutate le resistenze totali dei rami 1 e 2. Si siano realizzate queste condizioni di duplice equilibrio *permanente* nel ponte; comunque, cioè, si trovi chiuso o aperto il corto circuito  $ab$ . La chiusura di  $ab$  modifica bruscamente la resistenza zavorra del circuito di cui fa parte la lampada, e modifica contemporaneamente le resistenze delle branche 1 e 2 del ponte; ma poichè il filamento non assume istantaneamente la nuova temperatura, per cui è regolato l'equilibrio, in tutto il breve tempo impiegato a raggiungerla il galvanometro sarà traversato da una corrente variabile, che comunicherà all'equipaggio un impulso temporaneo, come se una delle branche fosse provveduta di forte auto-induzione.

Si può facilmente calcolare la quantità di elettricità che traversa il galvanometro in questo periodo che precede il nuovo regime di equilibrio. Sia  $i_g$  l'intensità della corrente costante che traverserebbe il galvanometro per una data variazione  $\Delta r$  di resistenza nel ramo 1 del ponte, a tasto  $ab$  chiuso, e si ponga

$$i_g = k \Delta r.$$

L'alterazione  $\Delta r$  di resistenza nel ramo 1, rispetto al regime finale per cui è stabilito l'equilibrio con la chiusura di  $ab$ , è data da

$$\Delta r = r_0 a (\vartheta - \Theta),$$

ove  $\vartheta$  è espresso dalla (4).

Si avrà perciò nel galvanometro la corrente variabile

$$i_g = k r_0 a \Theta e^{-\frac{P}{c/a} t}$$

e perciò nell'intero periodo variabile il galvanometro sarà traversato dalla quantità di elettricità

$$q = \int_0^\infty i_g dt = k r_0 a \Theta \frac{c/a}{P}.$$

Si indichi con  $I$  la corrente permanente che si avrebbe al galvanometro per la variazione di resistenza finale  $r_0 a \Theta$  avvenuta nel filamento, qualora non la si fosse compensata col giuoco delle resistenze  $m, n$  a sinistra e a destra di  $C$ . Sarà

$$I = k r_0 a \Theta$$

e perciò

$$q = I \frac{c/a}{P}$$

da cui

$$\frac{c}{a} = P \frac{q}{I}.$$

La misura degli elementi  $P, q$  e  $I$  ci darà quindi, in modo semplicissimo, il valore cercato di  $\frac{c}{a}$ , ricavabile così intorno a una temperatura  $T_0$ , qualsiasi. Si noti infine che in luogo del corto circuito assoluto, che sopprime le resistenze  $m, n$ , si può, attraverso al tasto  $ab$ , derivare un circuito di resistenza non nulla; al variare di questa si potranno produrre diverse variazioni, sempre piccole, nell'intensità della corrente che traversa la lampada, e quindi diverse variazioni finali  $\Theta$  della sua temperatura  $T_0$ .



4. *Misura di  $q$  e di  $I$ .* — Si può ricorrere all'unico galvanometro inserito nel ponte, purchè lo si sia tarato, *nelle condizioni attuali di smorzamento*, per le correnti e per le quantità di elettricità. Con ciò la misura di  $q$  non offre alcuna difficoltà, bastando solo regolare le resistenze  $m, n$  in modo che aprendo o chiudendo il tasto  $ab$  si abbia una deviazione brusca al galvanometro, ma questo ritorni subito a zero.

Per la misura di  $I$ , corrente permanente che si avrebbe nel galvanometro per la stessa variazione finale non compensata  $r_0, a \Theta$  di resistenza nel ramo 1, ho proceduto nel modo seguente. Con un dispositivo potenziometrico connesso alla piccola resistenza 2 del ponte si equilibrava la tensione ai poli di 2, servendosi di una tensione derivata su un circuito percorso dalla corrente di una coppia di accumulatori  $e$ .

Il galvanometro  $G_1$  serviva a constatare la compensazione. Chiuso il tasto  $ab$  (fig. 1) aumentava un poco la corrente nel ramo 2, e il galvanometro  $G_1$  deviava fortemente; si inseriva allora una resistenza crescente  $\varrho$ , nel circuito principale, regolandola in modo che il galvanometro  $G_1$  della compensazione tornasse a zero. In tal modo con la soppressione della resistenza  $\varrho$ , a tasto  $ab$  chiuso, o con la chiusura del tasto  $ab$ , mentre la resistenza  $\varrho$  è soppressa, si produceva l'identica variazione della corrente nella lampada; ma mentre la prima manovra perturbava l'equilibrio nel ponte *permanentemente*, la seconda lo perturbava solo nei primi istanti che seguono la chiusura del tasto  $ab$ . La prima deviazione permanente dava l'intensità  $I$  che compare nella formola, la seconda, impulsiva, dava invece la quantità  $q$ .

5. *Misura di  $P$ .* — Resta solo da misurare  $P$  per avere la grandezza cercata.

Abbiamo intanto per la (3)

$$P = W \frac{r_0 - R}{r_0 + R} + \frac{1}{a} \left( \frac{dW}{dT} \right)_{r_0} = W \frac{r_0 - R}{r_0 + R} + r_0 \frac{dW}{dr_0},$$

poichè

$$a = \frac{1}{r_0} \frac{dr_0}{dT}.$$

Supponiamo che a una variazione  $\Delta i$  della intensità della corrente nella lampada corrisponda la variazione permanente  $\Delta r_0$  della resistenza di questa. Sarà nelle prime condizioni di regime del filamento

$$W = i^2 r_0$$

e nelle successive

$$W + \Delta W = (i + \Delta i)^2 (r_0 + \Delta r_0).$$

Si ottiene così

$$r_0 \frac{\Delta W}{\Delta r_0} = W \left( 1 + 2 \frac{\Delta i/i}{\Delta r_0/r_0} \right)$$

e quindi

$$P = 2W \left[ \frac{r_0}{r_0 + R} + \frac{\Delta i/i}{\Delta r_0/r_0} \right].$$

E si riconosce subito che la disposizione sperimentale adottata fornisce tosto tutti gli elementi che occorrono per la misura di  $P$ , *in perfetta indipendenza dalla legge sconosciuta con cui il filamento perde energia alle varie temperature*. E infatti, mantenendo chiuso il tasto  $ab$ , basterà inserire ed escludere, successivamente, una resistenza  $\varrho$  nel circuito principale, e misurare col sistema compensatore derivato su 2 la variazione relativa  $\Delta i/i$  della intensità, e col ponte la variazione relativa corrispondente della resistenza  $\Delta r_0/r_0$  nel ramo della lampada. Quanto a  $W$  essa risulta immediatamente determinata, solo che si inserisca nel ramo 1 della lampada un buon amperometro.

6. *Condizioni sperimentali.* — Descriverò le condizioni quali sono state da me disposte per lo studio di una lampadina Osram da 32 candele e 105 volt.

La batteria è costituita da 50 accumulatori; si prende cura che altre correnti non ne siano distratte nel tempo della misura, poichè si manifesta uno squilibrio nel ponte a ogni variazione anche lieve della tensione.

Le branche 2, 3, 4 (fig. 1) hanno il valore rispettivamente di 4, 3900, 50 ohm. La branca 3 è variabile per decimi di ohm, ed è quella che si manovra per raggiungere l'equilibrio.

Delle resistenze  $m$  ed  $n$  la prima è variabile in modo continuo fino a 10 ohm; la seconda è fissa e molto piccola.

Il galvanometro è un ottimo aperiodico Siemens e Halske a bobina mobile; questa ha circa 25 ohm di resistenza, ma si aggiungono in serie circa 1200 ohm, con che la sensibilità è ancora più che sufficiente, e si attenua lo smorzamento.

In queste condizioni di smorzamento, cioè con l'equipaggio chiuso su circa 1200 ohm, si determina la sensibilità dell'apparecchio al passaggio di un micro-ampère o alla scarica di un micro-coulomb.

Come si riconosce dalla (4), l'intensità decorre nel ramo del galvanometro secondo un'esponenziale, la cui costante di rapidità è  $\frac{P}{c/a}$ . E poichè nel caso mio questo rapporto era circa 35, già dopo una piccola frazione di secondo la quantità di elettricità è passata quasi interamente. Non occorre perciò ricorrere ad un galvanometro con grande periodo di oscilla-

zione, essendosi verificato che con scariche esponenziali della stessa rapidità esso conservava la sensibilità normale.

Trascrivo qui i risultati di una misura che può eseguirsi, disposte bene le cose, in breve tempo.

Lampadina Osram da 32 candele, e 105 volt. Tensione agli estremi  $V = 95$  volt;  $i = 0,310$  ampère:

$$R = 5 ; \Delta i/i = \frac{11,7}{1000} ; \frac{\Delta r}{r} = \frac{8,4}{1000} ; P = 140.$$

Dalle deviazioni ottenute si deduce:

$$\frac{c}{a} = P \frac{q}{I} = 4,0.$$

Una determinazione a 103 Volt diede il valore

$$\frac{c}{a} = 4,38$$

che è in ottimo accordo con quello ottenuto l'anno precedente per mezzo del tubo Brau (4,4) alla stessa tensione di 103 Volt.

Di maggior interesse sono i risultati ottenuti sperimentando con un filamento di nota costituzione, come quello delle lampade a tungsteno; poichè per questi filamenti, e così anche per quelli di platino e di tantalio, esistono delle misure assai pregevoli di Pirani, da cui si può desumere il valore del coefficiente termico  $a$ ; e quindi, noto il rapporto  $\frac{c}{a}$ , si può calcolare la capacità calorifica  $c$  a diverse temperature. Ma richiedendosi per la discussione dei risultati tutto un ordine di considerazioni diverso, ne riferirò all'Accademia in un'altra Nota.

**Fisica.** — *Le costanti termiche del tungsteno ad alta temperatura.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In una Nota precedente ho esposto all'Accademia la teoria e la realizzazione di un metodo elettrico per la misura della capacità calorifica di un filamento sottile conduttore; esso è fondato sullo studio, col ponte di Wheatstone, del periodo variabile nel quale, per una brusca e piccola diminuzione della resistenza complessiva nel circuito contenente il filamento, la temperatura di questo si porta dalla temperatura  $T_0$  a quella  $T_0 + \Theta$ , poco diversa. Il metodo fu applicato allo studio di una lampadina Osram, per la quale avevo in precedenza ottenuto, con un metodo elettrico più indiretto, il



valore del rapporto  $\frac{c}{a}$  tra la capacità calorifica del filamento e il coefficiente vero di variazione della sua resistenza con la temperatura.

In questa seconda Nota comunico i risultati di una ricerca analoga eseguita con filamento di nota composizione, e precisamente di una lampada in tungsteno da 50 candele e 105 volt.

Essa era stata tenuta in funzione per un tempo molto lungo: in queste condizioni, com'è noto per le ricerche del Pirani (<sup>1</sup>), i filamenti di tungsteno delle più diverse provenienze finiscono con l'assumere la stessa resistenza specifica e un eguale coefficiente di variazione della resistenza con la temperatura.

Effettivamente, riscaldando la lampada con una stufa ad acqua da 17° a 96°, si trovò un coefficiente medio molto prossimo al valore ottenuto coi suoi filamenti dal Pirani. La lampada fu poscia studiata col dispositivo del ponte descritto nella Nota precedente, sotto tensioni diverse ai poli. La piccola e brusca variazione di tensione poteva modificarsi entro larghi limiti, senza che si alterasse sensibilmente il valore dedotto per  $\frac{c}{a}$ . La seguente tabella I riassume i risultati ottenuti; in essa  $\Delta i/i$  e  $\Delta r/r$  denotano le alterazioni relative della corrente che traversa la lampada, e della sua resistenza: la grandezza P rappresenta l'espressione

$$P = 2W \left[ \frac{r_0}{r_0 + R} + \frac{\Delta i/i}{\Delta r/r} \right]$$

ove W denota la potenza consumata nel filamento,  $r_0$  la resistenza di questo e R la resistenza zavorra contenuta nel circuito complessivo che fa capo agli accumulatori.

TABELLA I.

| Tensione<br>volt | Corrente<br>ampère | $\frac{\Delta i/i}{\Delta r/r}$ | P     | $\frac{c}{a}$ | $\frac{P}{c/a}$ |
|------------------|--------------------|---------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| 10,9             | 0,132              | 1,50                            | 7,1   | <b>4,6</b>    | 1,5             |
| 22,0             | 0,200              | 1,54                            | 29,5  | <b>6,0</b>    | 3,8             |
| 29,2             | 0,252              | 1,54                            | 32,0  | <b>6,9</b>    | 4,6             |
| 49,2             | 0,328              | 1,49                            | 80,0  | <b>8,4</b>    | 9,5             |
| 94,5             | 0,481              | 1,46                            | 220,0 | <b>11,4</b>   | 19,4            |
| 109,0            | 0,513              | 1,41                            | 267,0 | <b>11,8</b>   | 23,6            |

Nell'ultima colonna sono riportati i coefficienti del tempo nella esponenziale secondo cui, com'ebbi a dimostrare, decorre la temperatura da  $T_0$  a

(<sup>1</sup>) Pirani v. M., Berichte der D. Phys. Ges. 12, pag. 301, an. 1910.

$T_0 + \Theta$ . Come si vede, essi sono molto più piccoli di quelli ottenuti con la lampada Osram; e, specialmente nelle basse tensioni, dànno un troppo lento decrescimento della esponenziale che rappresenta la corrente nel galvanometro. Per questo fui obbligato a servirmi, per le tre tensioni più basse, di un galvanometro diverso, un Hartmann e Braun, a periodo più lento; e fu pur tuttavia necessario di tracciare la curva rappresentante le sensibilità per scariche più o meno lente, quali si possono ottenere modificando la resistenza del circuito di scarica di un condensatore. La sensibilità si alterava fino al 10 per cento quando il coefficiente di  $t$  nell'esponenziale di scarica scendeva fino a 2.

Questi risultati si prestano già a qualche osservazione d'importanza notevole. Com'è noto, il Pirani, dopo aver studiato l'andamento della resistenza colla temperatura, misurando questa coi metodi diretti fino a circa  $1500^\circ$ , estese la curva rappresentatrice anche per le temperature più elevate, misurando queste indirettamente, per estrapolazione della legge di Stefan con esponente caratteristico del metallo; questa legge egli aveva trovato verificata abbastanza bene fino a che la temperatura potè misurarsi direttamente.

Tracciata così la intera curva delle resistenze che assume il tungsteno in funzione della temperatura, da essa si possono desumere i valori del coefficiente  $a$  alle diverse temperature, o anche in corrispondenza dei valori assunti dalla resistenza a caldo del filo riferita a quella a freddo. E si può così calcolare, dal valore noto di  $\frac{c}{a}$ , quello di  $c$ .

Volendo tener conto dell'azione raffreddatrice dei piccoli sostegni del filamento, che fan giudicare la temperatura dedotta dalle variazioni di resistenza più bassa del vero, son venuto, dopo un esame analitico alquanto laborioso, alla seguente conclusione. Se una parte non troppo grande del filamento trovasi a temperatura più bassa del resto (per azione raffreddatrice dei sostegni) e si valuta l'energia  $W$  che comparisce nel coefficiente  $P$  servendosi della resistenza *totale* del filamento, e il coefficiente  $a$  in corrispondenza di questa resistenza totale riferendola a quella a  $20^\circ$  e ricorrendo alla tabella di Pirani *valida per fili a temperatura uniforme*, si commettono alquanto piccoli errori; questi però *si compensano tra loro*, in modo che la capacità calorifica misurata risulta esattamente quella che è propria dell'intero filamento.

Si ottengono così per le sei tensioni sperimentate i seguenti valori della resistenza  $r$ , presa come unità la resistenza, a  $20^\circ$ , della temperatura approssimativa, e di  $\frac{c}{a}$ ,  $a$  e  $c$ :

TABELLA II.

| Tensione | $r$  | Temperatura<br>media | $\frac{c}{a}$ | $a \times 10^4$ | $c \times 10^4$ |
|----------|------|----------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 10,9     | 4,74 | 800°                 | 4,6           | 12,4            | 57,0            |
| 22,00    | 6,3  | 1050°                | 6,00          | 9,4             | 56,4            |
| 29,2     | 7,3  | 1250°                | 6,9           | 8,1             | 55,9            |
| 49,2     | 8,7  | 1450°                | 8,4           | 6,7             | 56,3            |
| 94,5     | 11,3 | 1800°                | 11,4          | 7,5             | 85,5            |
| 109,00   | 11,7 | 1850°                | 11,8          | 7,6             | 89,7            |

Una prima constatazione, indipendente da ogni incertezza, relativa alla conoscenza del coefficiente  $a$ , riguarda la *proporzionalità evidente tra i valori di  $\frac{c}{a}$  e quelli della resistenza  $r$* . I lievissimi scarti, non ostante il loro andamento sistematico, non meritano molto peso, poichè dall'esame delle condizioni e dei risultati dell'esperienza ho dovuto riconoscere che i valori di  $\frac{c}{a}$  sono affetti da un errore complessivo, il quale può elevarsi talvolta fino al due o al tre per cento.

Se poi si tengono presenti i valori di  $a$ , che, come si è detto, sono da considerare come veramente sicuri solo fino a 1500°, allora si riconosce dall'ultima colonna che: *il valore ottenuto per la capacità calorifica del filo resta costante fino a che la temperatura è determinata con metodi diretti*. Si manifesta invece un aumento molto sensibile della capacità calorifica nel campo in cui la temperatura venne dedotta, dal Pirani, coi metodi di estrapolazione.

Ora un aumento così pronunziato del calore specifico oltre ai 1500°, sembra in verità assai improbabile, poichè esso si manifesta solo quando la conoscenza di  $a$  diviene malsicura; mentre d'altra parte, secondo le vedute di Einstein, aumentando la temperatura, il calore specifico atomico dovrebbe tendere, come limite massimo, verso il valore teorico sei, limite che si raggiunge già, pel tungsteno, a temperatura ordinaria.

Questa previsione della teoria risulta confermata dalle mie esperienze, finchè si è veramente sicuri del valore di  $a$  cioè fino a 1500°; sembra quindi ragionevole ammettere che la costanza del valore limite del calore specifico si continuerebbe a verificare anche al di là, se fossero attendibili le determinazioni del coefficiente medesimo.

Non sarà inutile a questo proposito l'osservare che la invariabilità di  $c$  si sarebbe verificata fino alla temperatura estrema di circa 2000° se il Pirani, anzichè prolungare la curva delle resistenze in funzione della temperatura, ricavando queste per estrapolazione dalla legge di Stefan, si fosse

accontentato di estendere direttamente la curva delle resistenze, prolungando fino a 2000° l'andamento *perfettamente rettilineo* ch'essa presenta da 700° a 1500°, cioè fino al limite direttamente sperimentato. Nella tabellina III che segue sono indicati, accanto ai valori di  $\frac{c}{a}$ , due serie dei valori di  $a$ : cioè quella (1) di pag. 191 e l'altra (2) ottenuta estrapolando direttamente dalla curva delle resistenze col criterio ora esposto; seguono i valori corrispondenti di  $c$ :

TABELLA III.

| $r$  | $\frac{c}{a}$ | 1                 |                   | 2                 |                   |
|------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|      |               | $a_1 \times 10^4$ | $c_1 \times 10^4$ | $a_2 \times 10^4$ | $c_2 \times 10^4$ |
| 4,74 | 4,6           | 12,               | 57,0              | 12,4              | 57,0              |
| 6,3  | 6,04          | 9,4               | 56,4              | 9,4               | 56,4              |
| 7,3  | 6,9           | 8,1               | 55,9              | 8,1               | 55,9              |
| 8,7  | 8,4           | 6,7               | 56,3              | 6,7               | 56,3              |
| 11,3 | 11,4          | 7,5               | 85,5              | 5,2               | 59,3              |
| 11,7 | 11,8          | 7,6               | 89,7              | 5,0               | 59,5              |

Come si riconosce dalla tabella, basta seguire questo altro criterio di estrapolazione, prolungare cioè la curva delle resistenze  $r = r(T)$  anziché la curva logaritmica dell'energia  $W = W(T \text{ ass.})$ , per eliminare la singolarità constatata nell'andamento del calore specifico, e per poterne affermare la invariabilità da 800° a 2000° circa.

Or non c'è dubbio che si tratta sempre di un procedimento arbitrario: tanto se si prolunga la curva logaritmica  $W(T \text{ ass.})$ , quanto se si estende la curva  $r(T)$ . Sembra tuttavia, che il primo criterio, seguito dal Pirani, sia meno legittimo, poichè noi siamo già ben sicuri che la curva  $W(T \text{ ass.})$  deve modificarsi alle temperature altissime, senza di che, a un certo punto, si potrebbe perfino superare l'emissione del corpo nero, avendosi per  $T$  un esponente eguale a 5 all'incirca. Perciò, mentre questa estrapolazione della legge esponenziale per  $W$  è, *a priori*, sospetta, l'altra relativa alla curva  $r(T)$  non ha nulla, in principio, di assurdo: ed essa conduce, come si vede dalla tabella, al risultato semplicissimo di confermare la costanza del calore specifico, nelle temperature elevate, richiesta dalle vedute di Einstein.

Posto ciò, le ricerche riferite in questa Nota, oltre a costituire una verifica di queste vedute di Einstein nel campo delle temperature elevate (come si va facendo dal Nernst e dai suoi allievi per le temperature bassissime), forniscono un nuovo modo per attaccare il problema della pirometria dei metalli incandescenti. Basta invero ammettere che la capacità calorifica  $c$  sia costante, a temperature elevate: e allora la determinazione sperimentale



di  $\frac{c}{\alpha}$ , fatta col metodo sopra esposto, permette di dedurre  $\alpha$ , e quindi la temperatura vera del metallo. Si preciserebbe con ciò in modo notevole la nozione così incerta di temperatura vera di un filo incandescente: eguali innalzamenti di temperatura corrisponderebbero, cioè, a eguali quantità di calore assorbite nella elevazione termica. E come la pirometria del corpo perfettamente nero, che si fonda sull'impiego della legge di Stefan o di quella di Wien, ha la sua base nelle teorie dell'irraggiamento, così la termometria dei corpi reali, fondata sulla ipotesi ora verificata della costanza del calore specifico, avrebbe per giustificazione la teoria di Einstein.

Così nel caso del tungsteno in fili a temperatura uniforme, da questa ipotesi e dalle esperienze descritte, risultano le seguenti temperature in corrispondenza dei diversi valori della resistenza riferita alla resistenza a 20° presa come unità:

TABELLA IV.

| Resistenza | Temperatura | Temperatura<br>secondo Pirani |
|------------|-------------|-------------------------------|
| 4          | 650         | 650                           |
| 5          | 820         | 820                           |
| 6          | 1000        | 1000                          |
| 7          | 1160        | 1160                          |
| 8          | 1330        | 1330                          |
| 9          | 1500        | 1500                          |
| 10         | 1665        | 1650                          |
| 11         | 1835        | 1780                          |
| 12         | 2000        | 1890                          |

Si noti che se veramente, com'è prevedibile, la legge analoga a quella di Stefan,  $W = \sigma T^m_{\text{ass.}}$ , con  $m > 4$ , comincia a non essere più valida per temperature molto alte, ciò avverrà nel senso d'una progressiva diminuzione di  $m$ ; è quindi naturale che le temperature siano stimate dal Pirani, nella ipotesi di  $m$  costante, come più basse del vero. E a giustificare la divergenza massima a 2000° basterebbe ammettere una lievissima diminuzione di  $m$ , la quale diminuzione raggiunga, all'estremo, appena il sei per mille del suo valore.

Resterebbe da verificare ancora in un altro punto la teoria di Einstein: provare, cioè, che veramente il calore atomico del metallo acquista ad alta temperatura il valore teorico 6, eguale al numero di gradi di libertà delle molecole.

Non volendo per adesso spezzare la lampadina e pesarne il filamento, ciò che mi riserbo di fare a esperienze finite, ho tentato sin da ora una

ricerca indiretta del suo peso, misurandone le dimensioni e tenendo conto del peso specifico noto del tungsteno.

A tal fine si produsse, per mezzo d'una grande lente acromatica Zeiss, una immagine ingrandita del filo incandescente al rosso, e la si misurò con un buon micrometro oculare, tarando il dispositivo ottico con la misura di 1 millimetro, collocato nella posizione del filo. Si ottenne, così, come valore del diametro vero, mm. 0.063. La lunghezza del filo fu stimata 710 millimetri; ne risulta un volume di mm.<sup>3</sup> 2,2 e un peso di 41 milligrammi, posto eguale a 18,7 il peso specifico. Ora, assumendo per la capacità calorifica il valore  $57,4 \times 10^{-4}$  joule, che è esattamente la media tra i valori trovati, si ottiene in piccole calorie  $13,7 \times 10^{-4}$ ; e quindi, come numero esprimente il calore specifico, **0,0334**.

Risulta così per il calore atomico il valore  $0,0334 \times 182,5 = 6,09$ , che dal valore teorico 6 differisce appena dell'uno e mezzo per cento.

Ed è veramente notevole che il valore ottenuto pel calore specifico, malgrado l'altissima temperatura, sia in così buon accordo con quelli già noti per la temperatura ordinaria.

Esperienze su diversi filamenti, spinte fino alle temperature vicino alla fusione, e altre sul ferro, per il riconoscimento delle anomalie del calore specifico alla temperatura d'annullamento del magnetismo, sono attualmente in corso di esecuzione.

*Fisica. — Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti e sulla teoria della pila.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Dalla relazione  $V = (C - c)/e$  (dove  $V$  è la differenza di potenziale che si produce fra un metallo e la soluzione d'un suo sale), quello stesso che si forma quando la corrente passa dal metallo alla soluzione ( $C$  il calore dovuto alla formazione di esso sale corrispondente al passaggio di una quantità  $e$  d'elettricità,  $c$  il corrispondente calore locale), si possono dedurre parecchie conseguenze importanti.

1°. Essa dimostra l'inesistenza di una differenza di potenziale (fuorchè piccolissima) al contatto dei due metalli di una coppia voltaica. Difatti consideriamo una coppia Daniell completa, cioè: Zinco-SO<sub>4</sub>, Zn-SO<sub>4</sub>, Cu-Rame-Zinco, e siano ordinatamente  $V$ ,  $x$ ,  $-V'$ ,  $y$  le differenze di potenziale ai successivi contatti,  $V''$  la differenza di potenziale degli zинchi estremi cioè la forza elettromotrice della coppia, questa sarà uguale alla somma algebrica delle suddette singole differenze di potenziale, cioè sarà:  $V'' = V + x - V' + y$ . Ora risulta da molte determinazioni che, se  $C$  e  $c$  sono il calore di combi-

nazione e quello locale per lo zinco, e  $C'$ ,  $c'$  quelli per il rame, si ha per la coppia Daniell. con molta approssimazione.  $V'' = (C - C')/e$  quindi a  $V$  e  $V'$  sostituendo  $(C - c)/e$ ,  $(C' - c')/e$  si avrà:

$$V'' = (C - C')/e = (C - c)/e + x - (C' - c')/e + y$$

ossia

$$x + y = (c - c')/e,$$

e siccome dalle esperienze di Jahn e di altri fisici risulta che i calori locali  $c'$  e  $c''$  per lo zinco e pel rame sono approssimativamente uguali ed è inoltre generalmente ammesso che la differenza di potenziale fra le due soluzioni è trascurabile (ciò che risulta anche dalla diffusibilità quasi uguale dei due ioni Cu e Zn e dalla identità degli anioni) ne consegue  $y = 0$ , ossia la differenza di potenziale dello zinco e del rame a contatto è nulla.

Questa dimostrazione è più completa di quelle termodinamiche dirette, (fra le quali credo sotto ogni aspetto inoppugnabile quella che ho data recentemente) perchè esse dimostrano bensì che la corrente prodotta da una coppia voltaica non può esser dovuta ad una differenza di potenziale fra i due metalli a contatto, ma rimane tuttavia possibile che questa esista e sia inefficace.

Così nell'identità:  $V'' = V + x - V' + y$  possiamo aggiungere ad  $y$  una differenza di potenziale  $Y$  qualsiasi, purchè a  $V$  e  $V'$  aggiungiamo rispettivamente le differenze di potenziale  $v$  e  $v'$  tali che sia  $v - v' = -Y$ ; la somma  $V''$ , cioè la forza elettromotrice della coppia, e quindi la corrente che questa fornisce in determinate condizioni non ne rimangono alterate, quindi le suddette dimostrazioni rimangono valide, ma i nuovi valori  $V + v$  e  $V' + v'$  non soddisfacendo più alla relazione generale  $V = (C - c)/e$  non potranno essere ammessi. È necessario dunque che sia  $v = v' = 0$  e quindi come è stato dimostrato poc'anzi  $Y + y = 0$ , cioè che la differenza di potenziale fra zinco e rame a contatto sia approssimativamente nulla.

Siccome al contatto di due metalli esiste certamente una differenza di potenziale (molto piccola) causa dei fenomeni termoelettrici, si presenta il dubbio se essa sia o no efficace nelle coppie idroelettriche (vale a dire se la legge di Volta vale anche quando nel circuito dei metalli siano interposti degli elettroliti, e si faccia astrazione dalle f. e. elettrochimiche), dubbio che potrà esser risolto solo quando si conoscano con grandissima esattezza  $C, c, C', c'$  per due metalli termoelettricamente molto più attivi di quello che lo siano lo zinco ed il rame a contatto.

2°. Nella relazione  $eV = C - c$ ,  $eV$  rappresenta il calore Joule prodotto dalla corrente, il quale non può mai esser negativo, quindi il calore locale  $c$  dev'esser sempre minore del calore  $C$  dovuto alla reazione che si produce ed inoltre la differenza di potenziale  $V$  fra metallo e soluzione non

può mai cambiar segno, quindi: *qualsiasi metallo a contatto di una soluzione di un suo sale, prende un potenziale inferiore a quello della soluzione* ossia seguendo la teoria osmotica della pila: *in qualsiasi metallo non elettrizzato, la pressione degli ioni (metallici, elettropositivi), supposti persistenti, è maggiore di quella degli stessi ioni in qualsiasi soluzione*, onde ne segue che posti a contatto soluzione e metallo questo emetterà degli ioni (elettropositivi) caricando la soluzione di elettricità positiva e rimanendo carico di elettricità negativa finchè la differenza di potenziale che così si produce non impedisca un'ulteriore emissione di ioni [Pare probabile che una simile emissione di ioni avvenga anche nell'aria, producendo la relativa differenza di potenziale ripetutamente constatata, e che questi ioni emessi, trovandosi principalmente nello strato d'aria aderente al metallo, non possano facilmente essere asportati da correnti d'aria, ma solo lentissimamente si diffondano all'esterno].

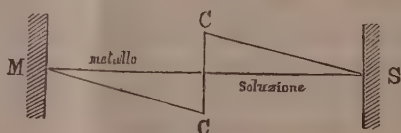


FIG. 1.

Generalmente viene ammesso invece che i metalli nobili a contatto con le soluzioni dei rispettivi sali, si carichino positivamente e queste invece negativamente, dimodochè il potenziale del metallo sarebbe più alto di quello della soluzione; si ammette cioè che la pressione degli ioni elettropositivi nel metallo non elettrizzato sia minore di quella degli stessi ioni nella soluzione, pure non elettrizzata (la quale potrebbe esser considerata come sovrassatura di essi ioni rispetto al metallo), laonde su di esso avverrebbe un deposito di essi ioni e quindi una carica elettropositiva, mentre la soluzione rimarrebbe carica elettronegativamente.

Si può dimostrare anche nel modo seguente che il potenziale di un metallo qualsiasi, nobile o no, a contatto colla soluzione di un suo sale è più basso del potenziale di questa.

Considero due masse infinite o grandissime M ed S rispettivamente di metallo e di soluzione, di capacità elettrica che per semplicità suppongo infinita, senza carica elettrica ed a potenziale zero, e suppongo che esse vengano messe in comunicazione mediante due fili rispettivamente di metallo MC e di soluzione CS con ingrossamenti nel punto di contatto C.

Se si ammette che nel punto di contatto il potenziale del metallo sia più basso di quello della soluzione, l'andamento del potenziale nei fili di comunicazione sarà rappresentato nel modo solito delle ordinate della linea spezzata MCCS, si produrrà una corrente elettrica da M verso di S e quindi



anche la soluzione dello zinco, ed appar chiaro che le variazioni di energia del si compensano in conformità del 1° principio di Termodinamica.

Difatti l'elettricità passando da M ad S, entrambi a potenziale zero, non guadagna nè perde energia, però in C essa passa da un potenziale più basso ad uno più alto acquistando energia a spese di un'altra energia che è quella chimica perduta dal metallo che si scioglie (o reciprocamente il metallo si combina perdendo energia chimica senza la corrispondente produzione di calore che è impiegato nel far passare l'elettricità ad un potenziale più alto): lungo i fili di comunicazione, da M ad S, l'elettricità passa gradatamente ad un potenziale sempre più basso perdendo energia ma producendo in compenso calore Joule; è utile notare che la totalità di questo calore è necessariamente uguale a quello richiesto perchè l'elettricità superi la differenza di potenziale di contatto.

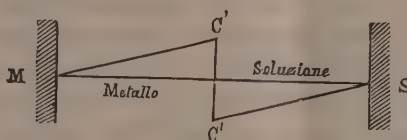


FIG. 2.

Supponiamo ora invece che il potenziale del metallo, p. es. rame, sia più alto di quello della soluzione adiacente, l'andamento del potenziale nei fili di comunicazione dovrà essere rappresentato dalla spezzata MC'C'S, la corrente andrà dalla soluzione al metallo, depositando su di esso nuovo metallo, e si avranno le seguenti variazioni di energia. L'elettricità andando da S ad M passa gradatamente ad un potenziale sempre più basso quindi perde energia che si manifesta come calore Joule, come nel caso precedente, ma inoltre si ha che essa elettricità passando in C' da un potenziale più basso ad uno più alto acquista energia, mentre il metallo deponendosi per elettroliti acquista energia chimica; nel caso precedente queste due variazioni d'energia erano contrarie e si compensavano, nel caso attuale invece si sommano, non sono compensate da nessuna perdita d'energia, equivalgono ad una creazione d'energia e sono quindi impossibili, ed è impossibile che il potenziale del metallo possa essere più in alto di quello della soluzione.

3°. Se si calcola colle formule suddette, la differenza di potenziale zinco-soluzione di solfato, oppure quella dell'elettrodo normale mercurio-calomelano in soluzione di KCl, con quel grado di esattezza che solo consentono i dati disponibili, si trova nel primo caso + 2,10 Volt, nel secondo + 1,20 Volt invece di + 0,49 e - 0,56 generalmente ammessi, e quindi ne segue che questi valori e quelli di tutte le singole diverse differenze di potenziale, misurate riferendosi all'elettrodo normale o allo zinco in soluzione di solfato, devono esser corrette coll'aggiunta di circa 1,70 Volt.

Effettuata questa correzione appare manifesta una semplice e notevole regola cui obbediscono le differenze di potenziale fra metallo e soluzione, cioè i metalli più ossidabili, quelli il cui calore di combinazione (coll'ossigeno col cloro, con  $\text{SO}_4$  ecc.) è maggiore (in una soluzione p. es. di cloruro), presentano, dal potassio all'oro, una maggior differenza di potenziale, ciò che d'altronde risulta dalla formula:

$$V = (C - c)/e$$

quando si supponga  $c$  molto piccolo. Un'esatta proporzionalità fra  $V$  e  $C$  non credo che si osservi mai, quindi  $c$  non è mai nullo, si osservano inoltre varie irregolarità che indicano che  $c$  non è neppure costante.

Non è certo supponibile che questa regolarità sia dovuta al caso, e per spiegarla si presentano due modi: uno basato sull'antica teoria chimica della pila e sull'antica teoria dell'affinità chimica e l'altro basato sulla teoria osmotica della pila; credo utile esporre entrambe le spiegazioni sebbene la prima sia certamente inammissibile.

Considerando che la combinazione di due corpi è generalmente accompagnata da produzione di calore, e quindi da perdita d'energia potenziale, si può credere che quest'energia sia dovuta ad un'attrazione fra gli atomi che si combinano. Da ciò deriva quasi necessariamente che immerso un metallo ossidabile, p. es. zinco, in una soluzione parzialmente dissociata, per es. di solfato, il metallo eserciti una attrazione sugli ioni  $\text{SO}_4$  (a preferenza di quelli  $\text{Zn}$ ) coi quali si combini formando molecole di sale senza elettricità libera, che potranno sciogliersi e dissociarsi, ma col risultato che il metallo perdendo  $\text{Zn} (+)$  si carica d'elettricità negativa, e la soluzione perdendo  $\text{SO}_4 (-)$  si carica d'elettricità positiva, ossia di  $\text{Zn} (+)$  in eccesso. L'equilibrio dinamico o statistico si avrà quando la forza elettrica derivante dalla differenza di potenziale così prodottasi, compenserà l'effetto della forza chimica suddetta, ed è chiaro che quanto maggiore sarà questo, tanto maggiore dovrà essere la forza d'origine elettrica cioè la differenza di potenziale che la produce.

Due gravissime obiezioni possono farsi a questa spiegazione così semplice e chiara. Secondo essa l'affinità o l'attrazione che tiene unita ciascuna molecola di nitrato o di cloruro di potassio è notevolmente maggiore di quella che tiene unita ciascuna molecola di nitrato d'argento o cloruro d'oro, poichè il calore di combinazione per queste due molecole è assai minore, e perchè esse facilmente si decompongono. Ne segue che esse in soluzione dovrebbero più facilmente dissociarsi e si dovrebbe osservare in generale che il grado di dissociazione, e quindi a parità delle altre condizioni la conducibilità elettrica, aumenta col decrescer dell'affinità fra gli ioni, ciò che non si verifica.

Inoltre l'affinità fra l'elettrodo e l'ione elettronegativo dipende anche dalla natura di questo e proporzionalmente o almeno nello stesso senso do-

vrebbe variare la differenza di potenziale fra uno stesso metallo e soluzioni di diversi sali dello stesso, mentre invece risulta che la natura dell'ione elettronegativo, sia esso iodio o fluoro, radicale dell'acido acetico o dell'acido solforico non ha influenza sulla differenza di potenziale suddetta.

[Non avendo a mia disposizione i molti lavori su questo argomento, e siccome i vari trattati si limitano a brevi affermazioni alquanto dogmatiche, ho eseguito varie esperienze in proposito e credo utile riferire i risultati di qualcuna di esse.

Preparata una soluzione di 3 gr. di ioduro di zinco in 50 gr. d'acqua (1 gr. mol. in 300 gr. mol.) lasciata lungamente a contatto ed agitata con limatura di zinco, determinai la differenza di potenziale dei poli della coppia zinco, soluzione di ioduro, elettrodo normale, mediante l'elettrometro a quadranti, in confronto con un campione di Volt ed ottenni 1,04 Volt da cui risulta per la differenza di potenziale zinco-soluzione di ioduro, 2,74 Volt, trascurando la differenza di potenziale fra le soluzioni a contatto di ioduro di zinco e di cloruro di potassio.

Preparata invece una soluzione di fluoruro di zinco, sciogliendo zinco puro in acido fluoridrico contenuto in un crogiolo di piombo, lasciando un eccesso di acido per aumentare la solubilità del fluoruro e quindi concentrazione incognita della soluzione, ottenni per la differenza di potenziale fra i poli della coppia zinco-soluzione acida di fluoruro-elettrodo normale 1,03 Volt ossia per la differenza di potenziale fra lo zinco e la soluzione di fluoruro 2,73 Volt, trascurando ancora la differenza di potenziale fra le soluzioni.

Quindi questa differenza di potenziale non risente affatto l'influenza della natura dell'ione elettronegativo nonostante la grande differenza del calore di combinazione dello zinco coll'iodio e col fluoro. La stessa indifferenza risultò colle soluzioni di fluoruro e di ioduro di cadmio.

Dubitando che la differenza di potenziale osservata si riferisse allo zinco in presenza non di Cl (—) o di Fl (—) ma bensì di HO (—) che non cambia in entrambe le soluzioni, ed anche per assicurarmi della reversibilità del fenomeno elettrolitico (in vista dell'applicabilità della formula di Helmholtz) ho fatto passare la corrente di 1 Grenet (in media 0,4 Ampère) nella soluzione suddetta di ioduro di zinco, mediante elettrodi di zinco puro. Il catodo si coprì rapidamente di cristalli o pagliette brillanti, di zinco metallico e l'anodo si sciolse conservando inalterato il suo splendore quindi senza nessuna traccia di formazione di ossido o idrato di zinco].

Risulta dunque in modo indubbio che la differenza di potenziale fra soluzione e metallo non è dovuta ad una azione reciproca fra questo e gli ioni elettronegativi ma bensì è una proprietà specifica del metallo, poichè dipende solo dalla natura di questo; secondo la teoria osmotica di Nernst tale differenza è prodotta dalla pressione degli ioni, elettropositivi nel metallo, sempre maggiore, come s'è visto, di quella degli stessi ioni nella so-

lazione, donde risulta un' emissione di essi ioni dal metallo nella soluzione e quindi le cariche elettriche opposte di questi due corpi a contatto, e la relativa differenza di potenziale.

La regola suesposta diviene così: *La pressione degli ioni elettropositivi in ogni metallo, ossia la forza viva ionica elettropositiva, (perchè questa pressione non potrebbe esser spiegata altrimenti) cresce al crescere dell'ossidabilità del metallo, ossia al crescer del calore di combinazione, coll'ossigeno, col cloro ecc.*

Una formulazione più precisa di questa regola sarà possibile quando si conoscano più esattamente i valori delle differenze di potenziale in questione.

Questa regola si spiega facilmente, tantochè diventa una tautologia, quando si ammetta che il calore di combinazione di due corpi sia dovuto, in tutto o in massima parte, non già, come si è supposto per molto tempo, alla perdita d'energia potenziale degli atomi (o piuttosto dei relativi ioni) che si attirano, ma bensì alla perdita di energia cinetica degli ioni elettropositivi, perdita che si produce nel modo e secondo le norme date dalla teoria di Nernst. Così p. es. il potassio combinandosi coll'ossigeno produrrebbe molto più calore per grammo molecola che non l'argento perchè nel potassio ciascun ione elettropositivo possiede e perde una forza viva molto maggiore che nell'argento, e reciprocamente la difficoltà notevole della decomposizione dell'ossido di potassio deriverebbe non dall'attrazione del  $K_2$  (+) e dell'O (—) ma bensì dal fatto che per effettuare la riduzione dobbiamo fornire al potassio che è messo in libertà una notevole quantità di energia ionica.

La stessa spiegazione vale certamente anche se la combinazione dei due corpi avviene fuori d'una coppia voltaica, p. es. se il potassio o lo zinco in vapore si combinano coll'ossigeno o col cloro gassoso, quindi pare che si possa estendere al caso di qualunque combinazione come p. es. dell'idrogeno coll'ossigeno o col cloro o del carbonio coll'ossigeno ecc. ecc. nei quali casi tutta la produzione di calore sarebbe dovuta a una perdita dell'energia interna (ionica) della molecola.

È probabile che nello stesso modo possa esser spiegata la diversa affinità dei corpi elettronegativi, sebbene per essi non valga la suddetta dimostrazione.

Questa energia non è certo da confondere coll'energia esterna della molecola, semimassa  $\times$  quadrato della velocità di traslazione, che nei gas si manifesta nella pressione esterna, e che nei liquidi è collegata colla coesione, e neppure deve essere confusa colla forza viva del movimento rotatorio (o vibratorio) quale risulta dai valori dei calori specifici dei gas a pressione o volume costanti, la quale è nulla per le molecole monoatomiche. Piuttosto par probabile che a questo movimento ionico si debbano le onde termiche o luminose (se la temperatura è abbastanza elevata) emesse dai corpi semplici o composti; la variazione della lunghezza d'onda al crescer della tempera-



tura indicherebbe che questa influisce anche su questo movimento ionico. Coi dati che attualmente si possiedono, cioè massa e forza viva media (dedotta dalla differenza di potenziale suddetta) di ciascun ione, e lunghezza d'onda o durata della vibrazione è forse possibile ricavare dati interessanti, ciò che potrà esser oggetto di un ulteriore studio.

4°. Rimarrebbe ora da calcolare mediante le formule (1) e (2) il valore numerico di qualche differenza di potenziale fra metallo e soluzione, e da esporre i risultati di molte esperienze fatte a tale scopo; siccome queste devono essere completate e lo spazio concesso a questa Nota è esaurito, esperienze e calcoli saranno oggetto di una prossima Nota. Sono altresì in corso esperienze per determinare la produzione e l'assorbimento di calore, tanto all'anodo che al catodo.

**Fisica terrestre. — Sulla velocità di propagazione del terremoto Laziale del 10 aprile 1911.** Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una Nota precedente <sup>(1)</sup> ho comunicato alcune notizie sul terremoto in questione ed ho terminato coll'assegnare la posizione dell'epicentro al NW del Vulcano Laziale, alla distanza di c. km. 6 da Rocca di Papa e di 18 da Roma, basandomi tanto sulla distribuzione dell'intensità nell'area colpita, quanto sulle ore esatte che si sono potute determinare questa volta così a Roma come a Rocca di Papa.

Per la determinazione delle velocità superficiali  $V_1$  e  $V_2$ , supposte costanti, delle onde sismiche che produssero l'inizio ed il rinforzo nei sismogrammi, riprendo le equazioni generali allora adoperate, e cioè:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{x^2 + y^2} &= V_1 t_A \\ \sqrt{x^2 + y^2} &= V_2 \theta_A \end{aligned} \right\} (\alpha) \qquad \left. \begin{aligned} \sqrt{(d-x)^2 + y^2} &= V_1 t_B \\ \sqrt{(d-x)^2 + y^2} &= V_2 \theta_B \end{aligned} \right\} (\beta)$$

dove  $t_A$  e  $\theta_A$  indicano i tempi presi dalle due specie d'onde per propagarsi dall'epicentro fino a Roma e  $t_B$  e  $\theta_B$  dall'epicentro a Rocca di Papa,  $d$  la distanza tra queste due località, e  $x$  ed  $y$  le coordinate cartesiane rettangolari dell'epicentro. Sottraendo le  $(\beta)$  dalle  $(\alpha)$ , si avrà rispettivamente

$$V_1 = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - \sqrt{(d-x)^2 + y^2}}{t_A - t_B}, \quad V_2 = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - \sqrt{(d-x)^2 + y^2}}{\theta_A - \theta_B}$$

<sup>(1)</sup> G. Agamennone, *Il terremoto laziale del 10 aprile 1911*. (Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 2 luglio 1911, ser. 5<sup>a</sup>, vol. XX, pag. 12).

e quindi

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\theta_A - \theta_B}{t_A - t_B} = \text{costante.}$$

Nel caso speciale di  $y = 0$ , già contemplato nella Nota citata, e cioè che l'epicentro cada proprio tra le due località, si avrà:

$$V_1 = \frac{2x - d}{t_A - t_B} \quad \text{e} \quad V_2 = \frac{2x - d}{\theta_A - \theta_B}.$$

E poichè abbiain già trovato  $x = 18$  km. e conosciamo, come dati d'osservazione, le differenze  $t_A - t_B = 2^s$  c. e  $\theta_A - \theta_B = 4^s$  c., così si otterrà:

$$V_1 = 6 \text{ km.} \quad , \quad V_2 = 3 \text{ km.} \quad , \quad \frac{V_1}{V_2} = 2 \quad (^1).$$

In base a queste velocità, l'ora all'epicentro risulta  $10^h 43^m 38^s$ , e perciò le onde sismiche più veloci avrebbero impiegato rispettivamente  $1^s$  e  $3^s$  c. per propagarsi dall'epicentro a Rocca di Papa ed a Roma, e quelle meno veloci rispettivamente  $2^s$  e  $6^s$  c. Nel terremoto da noi considerato, a seconda della posizione che potrebbe assumere l'epicentro sulla circonferenza, luogo geometrico, la velocità delle onde più veloci avrebbe potuto variare da un massimo di 12 km. ad un minimo di 6 km. al secondo; ma per le considerazioni già da noi esposte sulla posizione più probabile dell'epicentro, vien fuori, nel nostro caso, giusto la velocità più piccola (6 km.). Malgrado ciò, questo valore è di molto superiore a quelli ordinariamente accettati quando si tratti di distanze così piccole quali sono quelle da noi prese in esame.

Eppure posso assicurare che i dati orari per Rocca di Papa e Roma sono esattissimi, dappoichè l'ora dell'inizio ( $10, 43, 39$ ) si ebbe concorde-  
mente nella 1<sup>a</sup> località non solo da numerosi sismoscopi sensibilissimi, ma anche da due microsismometrografi, nei quali il tempo è segnato di minuto in minuto sopra le zone da un buon cronometro di marina, e le zone stesse si spostano con una velocità sufficiente ( $10^{\text{mm}}$  nell'una e  $12^{\text{mm}}$  nell'altra per ogni minuto). In quanto a Roma, l'ora dell'inizio ( $10^h 43^m 41^s$ ) fu ricavata da un sismografo in cui la velocità del registratore è più che doppia delle precedenti, ed il tempo vi è pure tracciato ogni minuto da un eccellente cronometro. Nè si può sollevare il minimo dubbio sulla attendibilità del tempo campione, se non altro per la ragione che i cronometri registratori di Roma e Rocca di Papa sono ogni giorno confrontati con lo stesso segnale del mezzodi, fatto dalla R. Specola del Collegio Romano in Roma.

(<sup>1</sup>) Evidentemente, a questi stessi risultati si poteva subito giungere, basandosi sulla differenza dei dati orari delle due località e su quella delle loro distanze per rispetto all'epicentro, già calcolate nella precedente Nota.

A proposito dell'alta velocità da me trovata, mi piace ricordare come, essendomi risultata pel terremoto di Paramythia del 14-15 maggio 1895 <sup>(1)</sup> una velocità di quasi 4 km. al secondo per le onde più veloci e per una distanza massima di km. 1250 (Nicolaiew), il mio risultato parve allora meritevole di conferma <sup>(2)</sup>. E lo stesso prof. J. Milne aveva assegnato fin dal 1898 per i tremiti preliminari una velocità superficiale non superiore a km. 2,75 al secondo fino a distanze di ben 2220 km. dall'epicentro <sup>(3)</sup>. Questa stessa velocità era da lui confermata nel *Seventh Report* (Belfort, 1902, pag. 7). Soltanto nell'*Eighth Report* (Southport, 1903, pag. 7) il pag. 7, il Milne ammetteva per i tremiti preliminari una velocità di 3-5 km. fino a distanze di un buon migliaio di chilometri.

\* \* \*

A questo punto sarà utile di esaminare anche i dati orarî di altri Osservatorî italiani e di alcuni pochi esteri, fino ai quali si è propagata, sotto forma microsismica, la scossa di cui ci occupiamo <sup>(4)</sup>. I dati si trovano riportati nella seguente tabella, la cui 4<sup>a</sup> colonna contiene le velocità superficiali, quali risultano dal confronto dell'inizio della registrazione nelle varie località con l'ora calcolata per l'epicentro:

<sup>(1)</sup> G. Agamennone, *Vitesse de propagation du tremblement de terre de Paramythia* (Epire) dans la nuit 13-14 Mai 1895. (Boll. della Soc. Sism. Ital., Vol. I 1885, pag. 121).

<sup>(2)</sup> Il dott. A. Battandier, infatti, terminava così la recensione del mio lavoro in un suo articolo intitolato *Vitesse de propagation des tremblements de terre*: « Ces conclusions de M. Agamennone, répondent aux diverses données sur lesquelles il les étaye, et « semblent logiques. Il faudra toutefois de nombreuses observations faites dans les circonstances les plus diverses avant que la théorie admise et les chiffres trouvés passent « dans la pratique » (Le Cosmos, *Revue des Sc. et de leurs applications*. T. XXXV. Nouvelle série, 1896, pag. 448, Paris).

<sup>(3)</sup> *On Certain Characteristics of Earthquake Motion*. (Third Report of the Committee on Seism. Investigation. — Bristol Meeting, 1898, pag. 218).

<sup>(4)</sup> Nessuna registrazione s'ebbe negli osservatorî di *Valle di Pompei* (presso Napoli), *Quarto-Castello* (presso Firenze), *Foggia*, *Taranto*, *Padova*, *Catania* e *Moncalieri*. Non era in azione in quel giorno il sismografo Agamennone a pendoli orizzontali dell'osservatorio « Moris » a *Massa Marittima*, e si trovarono perturbati artificialmente, al momento della scossa, i tromometrografi di *Mileto*. Non si ha ancora notizia di qualche altro osservatorio italiano ed estero; ma è assai probabile che la scossa non sia stata registrata in alcuna altra località.

| Distanza<br>dall'epi-<br>centro | Località        | Inizio<br>della<br>registrazione | Velocità<br>a<br>secondo | Intervallo                        |                      |                  |
|---------------------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|
|                                 |                 |                                  |                          | Inizio —<br>seconda fase          | Inizio —<br>massimo  | Inizio —<br>fine |
| km.                             |                 | h m s                            |                          |                                   |                      |                  |
| 0                               | Epicentro . .   | 10. 43. 38                       | —                        | —                                 | —                    | —                |
| 6 c.                            | Rocca di P.     | " 43. 39                         | 6,0 c.                   | 1 <sup>sec.</sup>                 | 3 <sup>sec.</sup> c. | > 140 c.         |
| 18 c.                           | Roma . . . .    | " 43. 41                         | 6,0 c.                   | 3                                 | 4 c.                 | 337 c.           |
| 105 c.                          | M. Cassino .    | " 44. 6                          | 3,8 c.                   | 12                                | 24 c.                | 156 c.           |
| 160 c.                          | Ischia . . . .  | N " 43. 58 c.                    | 8,0 c.                   | 14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> c. | 69 c.                | 182 c.           |
|                                 |                 | E " 44. 0 c.                     | 7,3 c.                   | 12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> c. | —                    | 180 c.           |
| 190 c.                          | Benevento . .   | " 45. 0                          | 2,3 c.                   | —                                 | —                    | > 60 c.          |
|                                 |                 | Macro s. " 43. 48                | 20,0 c.                  | —                                 | 102 c.               | 972 c.           |
| 200 c.                          | Siena . . . .   | Omori " 43. 50                   | 16,7 c.                  | —                                 | 130 c.               | 1090 c.          |
|                                 | (Osservanza)    | Vicent. " 43. 50                 | 16,7 c.                  | 10                                | 100 c.               | 228 c.           |
| 200 c.                          | Siena . . . .   | " 44. 45                         | 3,0 c.                   | —                                 | —                    | 15 c.            |
|                                 | (Università)    |                                  |                          |                                   |                      |                  |
| 220 c.                          | Urbino . . . .  | " 42. 44                         | — 4,1 c.                 | —                                 | —                    | 16 c.            |
| 250 c.                          | Firenze . . . . | NE " 43. 42                      | 62,5 c.                  | —                                 | —                    | 199 c.           |
|                                 | (Coll. Querce)  | NW " 44. 24                      | 5,4 c.                   | —                                 | —                    | 116 c.           |
| 250 c.                          | Firenze . . . . | " 48. 52 <sup>p</sup>            | 0,8 c.                   | —                                 | 45 c. <sup>d</sup>   | 192 c.           |
|                                 | (Oss. Xim.)     |                                  |                          |                                   |                      |                  |
| 255 c.                          | Capannoli . .   | " 44. 35                         | 4,5 c.                   | —                                 | —                    | —                |
|                                 | (presso Pisa)   |                                  |                          |                                   |                      |                  |
| 440 c.                          | Trieste . . . . | " 45. 42                         | 3,6 c.                   | —                                 | 19 c.                | 78 c.            |
| 495 c.                          | Laibach . . .   | " 52. 0 <sup>pp</sup>            | 1,0 c.                   | —                                 | 75 c.                | 180 c.           |
| 510 c.                          | Agram . . . .   | " 45. 0 c.                       | 6,2 c.                   | 48                                | NW 85 c.             | 300 c.           |
|                                 |                 |                                  |                          |                                   | NE 120 c.            |                  |

I valori, così discordanti tra loro, che risultano, nella 4<sup>a</sup> colonna, e che sussistono anzi per differenti osservatori esistenti nella stessa località, come Siena e Firenze, possono essere spiegati in vari modi (<sup>1</sup>). Anzitutto, debesi tener presente la diversa sensibilità degli strumenti adoperati, ed anche la diversa distanza dei medesimi dall'epicentro, ciò che ha fatto sì che in taluni osservatori (forse quelli dell'Università di *Siena*, di *Capannoli* e di *Trieste*) abbia potuto sfuggire la 1<sup>a</sup> fase preliminare ed a *Benevento* forse anche la 2<sup>a</sup> fase. In qualche osservatorio poi, ad es. *Urbino*, dev'essere

(<sup>1</sup>) Pur troppo, queste discordanze così rilevanti si sono sempre verificate anche in altri terremoti, ed ebbi a riscontrarle anche per quello Calabro dell'8 settembre 1905. Tutto ciò dovrebbe convincere dell'inutilità di far funzionare gli strumenti sismici, quando non si possa disporre d'un esatto tempo campione, oppure non si posseggano buoni registratori che permettano la registrazione esatta dei minuti sulle zone, dotate di sufficiente velocità, o infine non si abbia il tempo disponibile per dedicarsi al buon funzionamento degli strumenti posseduti, specialmente quando questi sono troppo numerosi.



addirittura manchevole il tempo campione, dedotto appunto da una meridiana solare non bene controllata; e in taluni altri, come in quello « Ximeniano » di *Firenze*, dev'essersi per lo meno incorso in qualche grosso equivoco o nella correzione dell'orologio o nel calcolo delle ore sul sismogramma. Una qualche incertezza nel tempo parrebbe doversi ammettere anche per l'osservatorio di *M. Cassino* <sup>(1)</sup> e per quello dell'« Osservanza » a *Siena* <sup>(2)</sup>. Finalmente è probabile — nel caso che non vogliasi ammettere alcuna delle altre cause d'errore testè accennate — che in qualche osservatorio, ad es. quello del « Collegio alla Querce » in *Firenze*, siasi potuto scambiare, per il tracciato NE, l'inizio della lieve perturbazione sismica con qualche irregolarità del tracciato, dovuta a tutt'altra causa; e non è impossibile che all'osservatorio di *Laibach* si tratti effettivamente di qualche lievissima accidentale irregolarità del tracciato press'a poco corrispondente all'ora del terremoto laziale.

Per tutte queste considerazioni, è prudente di tralasciare molti dei dati sopra riportati, i quali non possono dare un sufficiente affidamento. Nella seguente tabella sono ordinati tutti gli altri dati orari, riferiti alle varie fasi nel modo che a me è sembrato più rispondente alla effettiva propagazione del movimento sismico nelle varie località. Le colonne 4<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> ed 8<sup>a</sup> contengono le velocità superficiali  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_m$  con cui rispettivamente si propagarono le onde sismiche costituenti l'inizio dei primi e dei secondi tremiti preliminari, e quelle relative alla fase massima <sup>(3)</sup>:

(<sup>1</sup>) La poca regolarità nella rotazione del tamburo, sul quale scorre la zona a ragguardevole velocità, ed un'occasionale interruzione nel tracciamento dei minuti hanno potuto produrre un'incertezza nei dati orari per lo meno di  $\pm 6^s$ .

(<sup>2</sup>) Infatti, a *M. Cassino*, assai più vicino all'epicentro per rispetto ad *Ischia*, e pur trovandosi quasi sullo stesso percorso delle onde sismiche, la perturbazione sarebbe cominciata 6-8<sup>s</sup> più tardi; e viceversa, a quello dell'Osservanza (*Siena*), il quale è notevolmente più lontano dall'epicentro rispetto ad *Ischia*, sebbene in opposta direzione, l'inizio del sismogramma sarebbe avvenuto 10-12<sup>s</sup> prima! Trattandosi di una grande velocità di propagazione per le onde costituenti la fase preliminare d'una perturbazione sismica, egli è evidente che un'incertezza, anche di pochi secondi, può avere una grande influenza sul valore della velocità, quando s'abbia da fare, come nel caso nostro, con distanze relativamente tenui.

(<sup>3</sup>) Data la grande vicinanza di *Rocca di Papa* all'epicentro, si sarebbero avuti sensibilmente gli stessi risultati, nel caso che i dati delle altre località, invece che con l'ora calcolata per l'epicentro, fossero senz'altro stati confrontati con quelli stessi di *Rocca di Papa*.

| Distanza<br>dall'epi-<br>centro | Località       | Inizio<br>prima fase | $V_1$  | Inizio<br>seconda fase | $V_2$  | Ora<br>del massimo | $V_m$  |
|---------------------------------|----------------|----------------------|--------|------------------------|--------|--------------------|--------|
| km.                             |                | h m s                |        | h m s                  |        | h m s              |        |
| 0                               | Epicentro . .  | 10. 43. 38           | —      | 10. 43. 38             | —      | 10. 43. 38         | —      |
| 6                               | Rocca di P.    | " 43. 39             | 6,0 c. | " 43. 40               | 3,0 c. | " 43. 42 c.        | 1,5 c. |
| 18                              | Roma . . . .   | " 43. 41             | 6,0 c. | " 43. 44               | 3,0 c. | " 43. 45 c.        | 2,6 c. |
| 105                             | M. Cassino .   | —                    | —      | —                      | —      | " 44. 30           | 2,0 c. |
| 160                             | Ischia . . . . | N " 43. 58 c.        | 8,0 c. | " 44. 12-13            | 4,6 c. | " 45. 7            | 1,8 c. |
|                                 |                | E " 44. 0 c.         | 7,3 c. | —                      | —      | " 45. 0?           | 2,3 c. |
| 190                             | Benevento . .  | —                    | —      | —                      | —      | " 45. 30           | 1,8 c. |
| 200                             | Siena . . . .  | —                    | —      | —                      | —      | —                  | —      |
|                                 | (Osservanza)   | —                    | —      | —                      | —      | —                  | —      |
| 200                             | Siena . . . .  | —                    | —      | " 44. 45               | 3,0 c. | —                  | —      |
|                                 | (Università)   | —                    | —      | —                      | —      | —                  | —      |
| 255                             | Capannoli . .  | —                    | —      | " 44. 35               | 4,5 c. | —                  | —      |
| 440                             | Trieste. . . . | —                    | —      | " 45. 42               | 3,6 c. | " 46. 1            | 3,1 c. |
| 510                             | Agram. . . .   | " 45. 0 c.           | 6,2 c. | " 45. 48               | 3,9 c. | NW " 46. 25        | 3,1 c. |
|                                 |                |                      |        |                        |        | NE " 47. 0         | 2,5 c. |

Risulta da questa tabella che nel nostro caso la velocità superficiale delle onde costituenti l'inizio dei sismogrammi è stata di ben 6-8 km., quella delle onde costituenti il principio della cosiddetta 2<sup>a</sup> fase preliminare, di 3-4  $\frac{1}{2}$  km., e quella delle onde costituenti il massimo, di 2-3 km. L'importanza di questi risultati consiste in ciò, che si sono trovate velocità così ragguardevoli, specie per le prime onde, non solo per distanze di c. 500 km.; (Agram), ma anche per altre assai minori: ad es., di 160 km. (Ischia) e perfino di 18 km. (Roma) (<sup>1</sup>). E poichè questo è uno dei rari casi in cui

(<sup>1</sup>) Abbiám sempre parlato di velocità superficiali, e perciò si potrebbe giustamente sospettare che la notevole velocità di c. 6 km., che vien fuori, per le onde più veloci, dal combinare l'ora di Rocca di Papa con quella di Roma, possa essere notevolmente superiore a quella effettiva, quando cioè si tenga conto della profondità del focolare sismico e della tenue distanza di entrambe le località dall'epicentro. Per molte ragioni io sono portato a credere che si tratti, nel nostro caso, d'un focolare relativamente poco profondo, avuto anche riguardo alla rapida decrescenza dell'intensità sismica a partire dalla zona macrosismica; ma anche volendo ammettere per l'*ipocentro*, o focolare sismico, una profondità di ben 6 km., ciò che per me costituisce già un'esagerazione, in tale ipotesi la velocità superficiale da noi trovata tra Rocca di Papa e Roma non potrebbe che diminuire assai poco. Infatti, se, invece della differenza tra le distanze di queste due località dall'*epicentro* (cioè 18 km. — 6 km. = 12 km.), si assumesse quella delle rispettive distanze dall'*ipocentro* (cioè km. 18,97 c. — km. 8,48 c. = 10 km, 5 c.) verrebbe fuori una velocità effettiva di

$$\text{km. } 10,5 \text{ c.} : 2 = \text{km. } 5 \frac{1}{4} \text{ c.}$$

un osservatorio di 1° ordine s'è trovato quasi all'epicentro, e per conseguenza se ne è potuta conoscere l'ora con tutta sicurezza, così è naturale che si debba accogliere i predetti risultati con grande fiducia (1).

Mi piace, in ultimo, di comunicare come a valori che si avvicinano ai miei, per ciò che riguarda la velocità dei tremiti preliminari, è giunto recentemente il sig. G. Negri, sebbene per altra via. Ecco quello che egli conclude nel suo lavoro (2): « Dalla considerazione, dunque, tanto delle formole « giapponesi dedotte da numerose osservazioni con sismogrammi relativi a « terremoti vicini giapponesi, quanto dalle formole italiane rispetto a terre- « moti vicini italiani, si scorge che la velocità dei primi tremiti preliminari « si mantiene pressochè costante fino verso i 1000 km. circa, costante rap- « presentata da 6 km. per secondo circa pei terremoti giapponesi, e di 5 km. « per secondo pei terremoti italiani ».

Però, stando alle mie misure, le velocità giapponesi sarebbero perfino sorpassate da quelle italiane, e ciò proverebbe, una volta di più, quanto bisogna andar cauti nell'attribuire importanza a piccole divergenze in tal genere di ricerche, per loro natura difficilissime.

#### Chimica-fisica. — *Sulla dissociazione dei sali misti idrati.*

Nota di LUIGI ROLLA e GIOVANNI ANSALDO, presentata dal Corrisp.  
A. GARBASSO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) È vero che un caso simile s'ebbe pure per l'altra scossa laziale del 19 luglio 1899, quasi con lo stesso epicentro, quantunque più forte; ma disgraziatamente i dati orari dell'osservatorio di Rocca di Papa, non ancora sotto la mia direzione, non poterono in quel tempo essere inappuntabili, come avrò occasione di provare in un altro lavoro in corso.

(2) *Sulla velocità media apparente dei primi tremiti preliminari di terremoti vicini* (Anales de la Sociedad Científica Argentina, tom. LXXII, pag. 97. Buenos Aires, 1911).

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti* <sup>(1)</sup>. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. *Il sistema BaCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>* <sup>(2)</sup>.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di bario sino a 540° e a 52 molecole % di cloruro manganoso ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere poi a 503° ad un punto eutettico a 63 molecole % di cloruro manganoso, e risalire quindi al punto di solidificazione del cloruro manganoso puro. Per tutte le miscele da 10 a 52 molecole % nelle curve di raffreddamento si nota un punto di arresto che oscilla da 533° a 554°, la cui durata non è calcolabile in causa dei frequenti sopraraffreddamenti; oltre a questo per quasi tutte queste miscele si nota ancora l'arresto eutettico a 503°.

Assai verosimilmente l'arresto tra 533° e 544° è dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione, la cui composizione non si può dedurre nè dalle durate di arresto nè dallo scomparire dell'eutettico esattamente, ma che tuttavia deve essere compresa tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso (Tabella 1, fig. 1). La miscela eutettica giace circa a 64 mol. % di MnCl<sub>2</sub>. Vennero sempre usati 20 gr. di miscela.

TABELLA 1<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di MnCl <sub>2</sub> | Temperature<br>di cristallizz.<br>primaria | 1° arresto | 2° arresto | Durate<br>del secondo<br>arresto | Punto<br>di trasform.<br>di BaCl <sub>2</sub> |
|------------------------------------|--------------------------------------------|------------|------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0                                  | 960°                                       | —          | —          | —                                | 923°                                          |
| 3                                  | 943                                        | 540°       | —          | —                                | 923                                           |
| 10                                 | 904                                        | ?          | 500°       | —                                | —                                             |
| 20                                 | 853                                        | 533        | —          | —                                | —                                             |
| 30                                 | 770                                        | 534        | 497        | 30"                              | —                                             |
| 35                                 | 720                                        | 554        | 493        | —                                | —                                             |
| 40                                 | 667                                        | 554        | 496        | —                                | —                                             |
| 45                                 | ?                                          | 534        | 495        | 40                               | —                                             |
| 50                                 | 554                                        | —          | 498        | 50                               | —                                             |
| 55                                 | 532                                        | —          | 505        | 100                              | —                                             |
| 60                                 | 520                                        | —          | 506        | 100                              | —                                             |
| 65                                 | ?                                          | —          | 503        | 120                              | —                                             |
| 70                                 | 556                                        | —          | 508        | 100                              | —                                             |
| 80                                 | 595                                        | —          | 504        | 80                               | —                                             |
| 90                                 | 623                                        | —          | 498        | 50                               | —                                             |
| 95                                 | 693                                        | —          | 495        | 10                               | —                                             |
| 100                                | 650                                        | —          | —          | —                                | —                                             |

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> Vedi Note precedenti. Questi Rendiconti, vol. XX, pp. 61, 496.



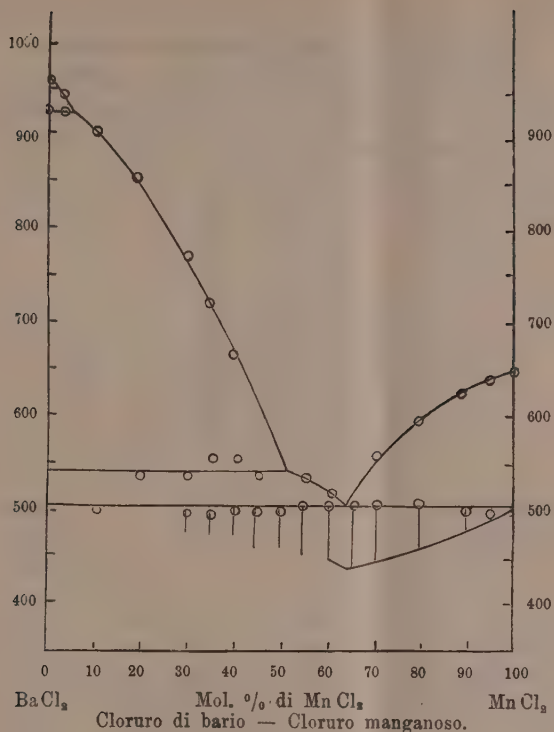


FIG. 1.

Essendo che il cloruro manganoso ed il cloruro di bario cristallizzano dalle loro soluzioni con diverse quantità di acqua di cristallizzazione, non credetti opportuno di ricercare se per soluzione acquosa mista dei due componenti si formasse un composto, non potendo poi trarre dai rapporti dei due sali in soluzione alcuna certa relazione coi loro rapporti ad alta temperatura.

## 2. Il sistema $\text{CdCl}_2$ - $\text{PbCl}_2$ .

Il sistema venne già sperimentato da G. Hermann <sup>(1)</sup>. La temperatura di cristallizzazione eutettica secondo questo sperimentatore giace a 585°, cioè un po' più bassa di quella da me trovata; tuttavia le concentrazioni eutettiche praticamente coincidono. Vennero sempre usati 10 gr. di miscela (Tabella 2<sup>a</sup>, fig. 2).

<sup>(1)</sup> Zeit. f. An. Chem. 71, 264, 1911.

TABELLA 2<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di Pb Cl <sub>2</sub> | Temperature<br>di cristalliz.<br>primaria | Temperature<br>dell'arresto<br>eutettico | Durate<br>in<br>secondi |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| 0                                   | 568°                                      | —                                        | —                       |
| 5                                   | 555                                       | 384°                                     | —                       |
| 10                                  | 543                                       | 385                                      | 20"                     |
| 20                                  | 524                                       | 385                                      | 30                      |
| 30                                  | 510                                       | 388                                      | 50                      |
| 40                                  | 472                                       | 390                                      | 60                      |
| 50                                  | 428                                       | 390                                      | 80                      |
| 60                                  | 400                                       | 389                                      | 90                      |
| 65                                  | eut.                                      | 389                                      | 120                     |
| 70                                  | 405                                       | 389                                      | 60                      |
| 80                                  | 440                                       | 389                                      | 30                      |
| 90                                  | 460                                       | 385                                      | 20                      |
| 95                                  | 485                                       | 385                                      | —                       |
| 100                                 | 495                                       | —                                        | —                       |

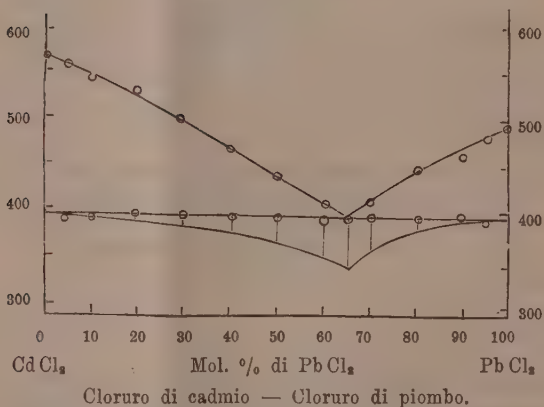


FIG. 2.

### 3. Il sistema CdI<sub>2</sub>-HgI<sub>2</sub>.

Il punto di solidificazione dell'ioduro di cadmio è dato da Carnelley <sup>(1)</sup> a 404° e da Ruff e Plato <sup>(2)</sup> a 350°; dalle mie esperienze esso risultò a 380°. Quello dell'ioduro di mercurio è dato da Reinders <sup>(3)</sup> a 255°,4 ed il suo punto di trasformazione a 127°, da Padoa e Tibaldi <sup>(4)</sup> rispettivamente a 254° e a 131°,9; dalle mie esperienze questi punti risultarono a 253° e a 128°.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedi a quelli

<sup>(1)</sup> Journ. Chem. Soc., 1878.

<sup>(2)</sup> Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2, 2357, 1903.

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. Phys. Ch., 32, 494, 1900.

<sup>(4)</sup> Gazz. Chim. It. 24, 92, 1904.

dei componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti. dei quali si poté cogliere con sicurezza solo l'inizio di cristallizzazione.

TABELLA 3<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di Hg I <sub>2</sub> | Inizio<br>della<br>cristallizzaz. | Trasformaz.<br>di Hg I <sub>2</sub> |
|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 0                                  | 380°                              | —                                   |
| 10                                 | 366                               | —                                   |
| 20                                 | 345                               | —                                   |
| 30                                 | 334                               | —                                   |
| 40                                 | 325                               | —                                   |
| 50                                 | 314                               | —                                   |
| 60                                 | 309                               | —                                   |
| 70                                 | 300                               | 105°                                |
| 80                                 | 290                               | 118                                 |
| 90                                 | 270                               | 124                                 |
| 100                                | 253                               | 128                                 |

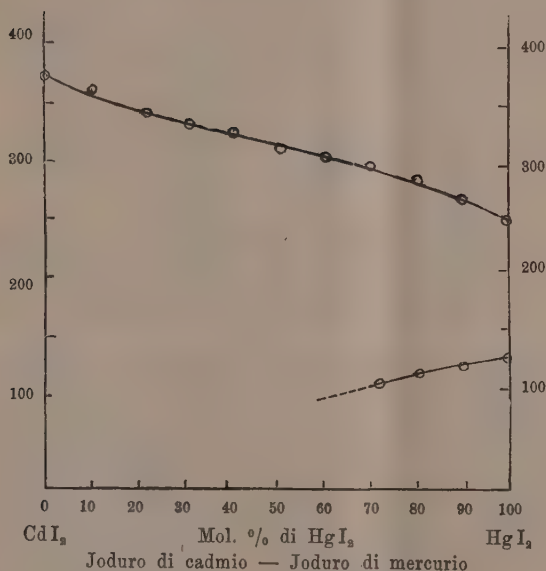


FIG. 3.

Il punto di trasformazione dell'ioduro di mercurio poté essere seguito soltanto sino a miscele contenenti 30 mol. % di ioduro di cadmio e si nota nelle curve di raffreddamento con deboli gomiti.

#### 4. Il sistema Hg Br<sub>2</sub> - Pb Br<sub>2</sub>.

Il punto di solidificazione del bromuro di mercurio è dato da Reinders (l. cit.) a 236°<sup>5</sup>: dalle mie esperienze risultò a 238°, quello del bromuro di piombo a 366°<sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, 20, 61, 191.

Fu possibile sperimentare miscele da 0 a 83.8 mol. % di bromuro di piombo; per miscele più ricche la massa entra in ebollizione prima che tutto il bromuro di piombo sia fuso.

Molto verosimilmente il bromuro di mercurio non scioglie allo stato solido il bromuro di piombo. Non si può però dire se il bromuro di piombo sciogla allo stato solido il bromuro di mercurio, ma certamente una quantità inferiore a 16.2 mol. % di  $\text{HgBr}_2$ , poichè a questa concentrazione l'arresto eutettico è ancora ben evidente.

La miscela eutettica giace a 5 mol. % di bromuro di piombo e a  $232^\circ$ .

TABELLA 4<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di $\text{PbBr}_2$ | Temperature<br>di cristallizz.<br>primaria | Temperature<br>di cristallizz.<br>eutettica | Durata<br>in<br>secondi |
|----------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|
| 0                                | 238°                                       | —                                           | —                       |
| 2.5                              | 236                                        | 232°                                        | 40''                    |
| 5                                | eut.                                       | 232                                         | 200                     |
| 6                                | 240                                        | 233                                         | 120                     |
| 7.5                              | 244                                        | 234                                         | 100                     |
| 10                               | 252                                        | 232                                         | 80                      |
| 20                               | 271                                        | 233                                         | 70                      |
| 30.4                             | 279                                        | 233                                         | 80                      |
| 41.2                             | 283                                        | 232                                         | 60                      |
| 51.1                             | 289                                        | 232                                         | 50                      |
| 63.0                             | 301                                        | 232                                         | 40                      |
| 73.3                             | 214                                        | 232                                         | 30                      |
| 83.8                             | 322                                        | 232                                         | 20                      |
| 100                              | 366                                        | —                                           | —                       |

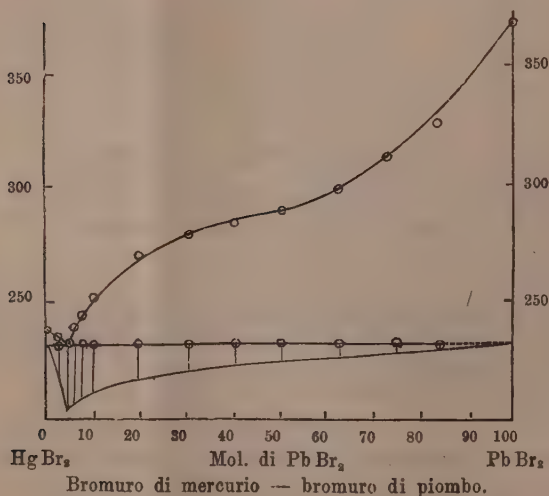


FIG. 4.



Riassumendo:

1. Il cloruro di bario dà col cloruro manganoso assai probabilmente un composto, la cui composizione varia tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso.

2. Il cloruro di piombo dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico; analogamente si comporta il bromuro di piombo col bromuro di mercurio.

3. L'ioduro di cadmio dà cristalli misti in ogni rapporto coll'ioduro di mercurio.

Chimica agraria. — *Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde.* Nota di LUIGI BERNARDINI e GIUSEPPE MORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica agraria. — *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso.* Nota di LUIGI BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

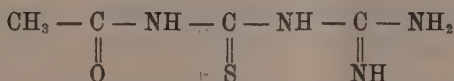
Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina. (Sintesi della metil-imino-tio-triazina).* Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1880, G. Prätorius-Seidler <sup>(1)</sup>, riprendendo in esame un'esperienza fatta sette anni prima dal Baumann <sup>(2)</sup>, dalla quale risultava che l'acido tioacetico reagendo colla cianamide dà origine alla tiourea, potè dimostrare che accanto a questa sostanza si produce anche una certa quantità di *acetil-tiourea*, dovuta all'unione diretta dell'acido tioacetico colla cianamide.

Ora, avendo la cianamide una grande analogia di costituzione colla cianguanidina, mi parve interessante di cercare se l'acido tioacetico non fosse capace di addizionarsi anche a quest'ultima sostanza.

Si poteva sperare di giungere in questo modo alla *acetil-tioureido-guanidina*:



la quale poi, per eliminazione di una molecola d'acqua, avrebbe dovuto tras-

<sup>(1)</sup> J. f. pr. Ch. [2] XXI, 140 e 147 (1880).

<sup>(2)</sup> Ber. VI, 1403 (1873).

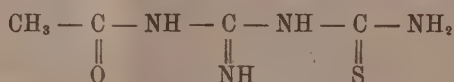
formarsi in *metil-imino-tio-triazina*, nello stesso modo come dall'acetil-guanil-urea e dall'acetil-biureto si passa alla metil-imino-ossi-<sup>(1)</sup> e alla metil-diossi-triazina <sup>(2)</sup>.

L'esperienza mi ha dimostrato infatti che per azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina si ottiene la triazina solforata prevista e con un rendimento di poco inferiore a quello calcolato.

Finora, però, non posso dare una spiegazione sicura circa il meccanismo della formazione di questa tio-triazina, poichè non sono riuscito ancora ad isolare nè l'acetil-tioureido-guanidina, accennata più sopra, nè alcun altro prodotto intermediario.

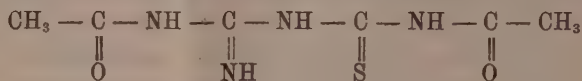
Tuttavia, tenendo conto del fatto che, durante l'operazione, si svolge una grande quantità d'idrogeno solforato, sono indotto a ritenere che debba aver luogo un processo normale di acetilazione della cianguanidina, processo che deve essere preceduto o seguito da un altro di solforazione del gruppo cianogeno, esistente nella cianguanidina stessa.

Ora, siccome il rendimento in tio-triazina è quasi quantitativo, non si può in alcun modo ammettere che questo processo di solforazione si produca per addizione dell'idrogeno solforato al gruppo cianogeno, poichè in questo caso l'idrogeno solforato dovrebbe essere completamente assorbito. Non si può perciò ammettere che l'acetil-cianguanidina, formata in una prima fase, addizioni idrogeno solforato e si trasformi perciò in acetil-guanil-tiourea



e che infine questa, perdendo una molecola d'acqua, dia origine alla tio-triazina.

Io credo, piuttosto, che (sia avanti, sia dopo l'acetilazione normale della cianguanidina) si produca l'addizione di un'intera molecola di acido tioacetico <sup>(3)</sup> al gruppo cianogeno, producendo così la diacetil-guanil-tiourea



la quale, perdendo poi una molecola di acido acetico, darebbe origine alla tio-triazina.

Considerato che tanto l'acetil-tioureido-guanidina, quanto il suo isomero l'acetil-guanil-tiourea, come pure l'acetil-cianguanidina, sono ancora sconosciute,

(<sup>1</sup>) A. Ostrogovich, Gazz. ch., XXXIX, I, 540 (1909).

(<sup>2</sup>) Idem., ibid., XLI, II, 70 (1911).

(<sup>3</sup>) Nelle esperienze eseguite finora, ho adoperato infatti un eccesso forte di acido tioacetico.

mi riserbo di continuare queste ricerche e di istituire altre esperienze per cercare di prepararle, collo scopo appunto di chiarire il meccanismo della formazione di questa tio-triazina. Così, per esempio, facendo reagire il cloruro d'acetile sulla guanil-tiourea, spero di ottenere, almeno sotto forma di cloridrato, una delle due acetil-guanil-tiouree isomere, analogamente a quanto ho ottenuto colla guanil-urea <sup>(1)</sup>.

La metil-imino-tio-triazina è, per quanto io sappia, la prima tio-alchil-triazina che si conosca; i soli composti solforati, di questa serie delle triazine simmetriche, che ho trovato descritti nella letteratura, appartengono tutti al gruppo dell'acido cianurico. Essi sono gli acidi monotio-, ditio- e tritio-cianurico e i loro eteri <sup>(2)</sup>, la ditio-ammelide e la tio-ammelina e i loro eteri <sup>(3)</sup>, come pure gli eteri metilici di alcune alchil-tioammelinae e ditioammelidi, aventi gli alchili legati all'amidogeno di queste basi <sup>(4)</sup>.

\* \* \*

In un palloncino, munito di refrigerante a ricadere, si scaldano a bagnomaria, sul principio leggermente, 10 gr. di cianguanidina secca e ben polverizzata, con un miscuglio di 50 c.c. di acido tioacetico e 80 c.c. di etere acetico anidro.

Agitando il palloncino, tutta la sostanza si scioglie in brevissimo tempo, anche prima che l'etere acetico cominci a bollire. Alzando allora la temperatura del bagno, per fare entrare in ebullizione il solvente, comincia quasi subito a svilupparsi una grande quantità d'idrogeno solforato, che si fa arrivare in una boccia di lavaggio contenente una soluzione di permanganato di potassio. A questo punto, il liquido, che dapprima era limpido e di color giallo pallido, comincia ad intorbidarsi e ad acquistare una tinta molto più carica, e dopo breve tempo lascia deporre una sostanza cristallina, la quale aumenta moltissimo col prolungare il riscaldamento, tanto che ad un certo punto è necessario di agitare quasi continuamente il palloncino per evitare sussulti troppo forti. Si seguita così a scaldare fino a che non sia cessato

<sup>(1)</sup> A. Ostrogovich, loc. cit.

<sup>(2)</sup> O. Diels e M. Liebermann, Ber., 36, pag. 3196 (1903); Peter Klason, Jour. pr. Ch., [2], 33, pp. 116, 120, 122 (1886); A. W. Hofmann, Ber., 13, pag. 1351 (1880), e 18, pp. 2197, 2201 (1885).

<sup>(3)</sup> Peter Klason, loc. cit., pag. 296 e seg.; A. W. Hofmann, loc. cit., pag. 2756 e seg.; O. Diels, Ber., 32, pp. 696 (1899); B. Rathke, Ber., 18, pp. 3106 (1885), e 20, pag. 1059 (1887); A. Jamieson, Ann. 59, pag. 339 (1846); J. Ponomarew, Ж., 8, pp. 217 e 222 (1876); vedi anche Bull., 24, pag. 491 (1875).

N. B. — Rispetto alla nomenclatura, ho adottato, per maggiore semplicità, il termine *ammelide* invece di *acido melanurenico*, seguendo la proposta di P. Klason (J. pr. Ch., [2], 33, pag. 295).

<sup>(4)</sup> A. W. Hofmann, loc. cit., pp. 2761 e seg.

lo sviluppo dell'idrogeno solforato, ciò che richiede all'incirca due ore, e quindi si lascia freddare. Ciò fatto, si filtra alla pompa e si lava con etere acetico e poi con un po' di cloroformio, ottenendo così gr. 13,5 di metil-imino-tio-triazina, sotto forma di piccoli cristallini appena colorati in giallino.

Distillando a pressione ridotta il liquido filtrato, si ottiene una massa cristallina, umettata da un liquido fortemente colorato in rosso. Per aggiunta di cloroformio, la sostanza colorata si scioglie e rimane insolubile una polvere cristallina, la quale, filtrata e lavata con cloroformio, pesa gr. 2,2. Essa è identica al prodotto precedente, ma alquanto più impura e colorata in giallo. Il rendimento in sostanza greggia è quindi di gr. 15,7, pari al 93% circa del calcolato.

Per purificare il prodotto, il miglior modo è di scioglierlo in ammoniaca diluita, di decolorare per quanto si può la soluzione con carbone animale, avendo cura di mantenere sempre un leggero eccesso di ammoniaca in soluzione e di precipitare quindi frazionatamente con acido acetico. La prima porzione è quasi sempre leggerissimamente colorata, mentre il resto della sostanza si precipita sotto forma di piccoli cristallini bianchi. Si ripete, se è necessario, quest'operazione, e così si ottengono circa gr. 12 di sostanza pura e perfettamente bianca. Il rendimento in sostanza pura è quindi di circa il 71% del calcolato.

Scaldata sulla lamina di platino, essa si decompone senza fondere, lasciando un forte residuo di carbone. È assai poco solubile in acqua fredda; discretamente solubile, invece, in acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si depone sotto forma di piccoli prismettini incolori e lucenti.

L'analisi, eseguita sulla sostanza ricristallizzata, ha dato valori che corrispondono perfettamente a quelli che si calcolano per la metil-imino-tio-triazina. È da osservare che, per avere valori giusti, bisogna adoperare una lunga spirale di rame ridotto, tanto nella determinazione del C e dell' H, quanto in quella dell' N, perchè durante la combustione si producono quantità rilevanti di vapori rossi.

I Sostanza gr. 0,1120; CO<sub>2</sub> gr. 0,1388; H<sub>2</sub>O gr. 0,0423.

II id. " 0,1852; N c.c. 63,3 a 23° e 757,8<sup>mm</sup>.

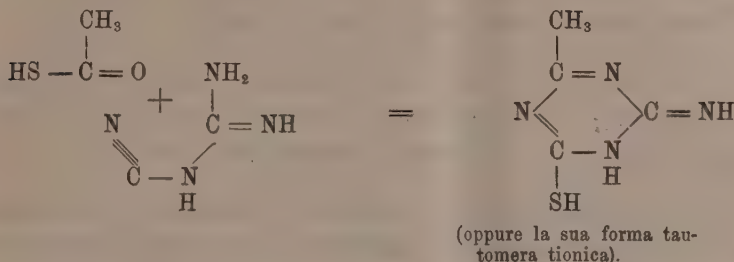
III id. " 0,3235; SO<sub>4</sub> Ba gr. 0,5289 (1).

|    | Trovato |       |       | Calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S |
|----|---------|-------|-------|--------------------------------------------------------------|
|    | I       | II    | III   |                                                              |
| C% | 32,82   | —     | —     | 33,76                                                        |
| H% | 4,20    | —     | —     | 4,25                                                         |
| N% | —       | 39,30 | —     | 39,42                                                        |
| S% | —       | —     | 22,46 | 22,56                                                        |

(1) Lo zolfo è stato dosato col metodo di Antony e Lucchesi (Gazz. Chim., 29. I. pag. 181 (1899)), aumentando però quasi al doppio la quantità di carbonato di sodio, pur mantenendo le quantità di biossido di manganese e di permanganato di potassio date dagli autori.



Non essendo ancora riuscito, come ho detto più sopra, a isolare alcun prodotto intermedio che permetta di spiegare il meccanismo della formazione di questa tio-triazina, rappresenterò provvisoriamente la sintesi di questa sostanza per mezzo dell'equazione seguente:



La metil-imino-tio-triazina è solubile, già a freddo, tanto negli acidi minerali, quanto negli idrati alcalini, anche se diluiti. È pure facilmente solubile nell'ammoniaca, a differenza del corrispondente derivato ossigenato, la metil-imino-ossi-triazina, che è quasi insolubile in questo reattivo, specialmente se è diluito.

Dalla soluzione negli acidi minerali si può riottenere la sostanza per mezzo dei carbonati alcalini, oppure anche per mezzo degli acetati, poichè essa è pochissimo solubile nell'acido acetico.

Per contro, dalla soluzione negli idrati alcalini, oppure nell'ammoniaca, si precipita totalmente la sostanza, sia acidificando con acido acetico, sia saturando completamente l'alcali con acido carbonico. È da menzionare poi che la soluzione ammoniacale abbandona la sostanza inalterata, anche per semplice riscaldamento, quando cioè si sia eliminata l'ammoniaca. È appunto perciò che, parlando della purificazione di questa sostanza, ho menzionato esser necessario di mantenere in soluzione un leggero eccesso di ammoniaca durante il riscaldamento con carbone animale.

Spero fra non molto di poter comunicare nuovi risultati e di estendere queste ricerche anche alla cianurea (acido amido-dicianico) collo scopo di tentare la sintesi della metil-tio-ossi-triazina, ancora sconosciuta.

La maggior parte di questo lavoro è stata eseguita l'estate scorsa, a Firenze, nel laboratorio del prof Ugo Schiff. Mi è grato perciò di esprimere al mio illustre maestro, anche in questa occasione, la mia affettuosa riconoscenza per la gentile ospitalità accordatami. Ringrazio pure sentitamente l'egregio dott. Arrigo Linari per l'amabilità dimostratami, assumendosi il compito di eseguire le analisi più sopra riportate.

Chimica. — *Sugli ossisolfuri di Antimonio*. Nota del dott. E. QUERCIGH, presentata dal Corrisp. A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *La supposta complessità del tellurio* <sup>(1)</sup>. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'esatta conoscenza del peso atomico del tellurio ha ripreso recentemente maggior interesse in seguito ai risultati ottenuti nelle ricerche dei due chimici Browning e Flint. In una prima Nota questi autori <sup>(2)</sup> affermarono che sottoponendo il tellurio a un processo di frazionamento, era possibile separarlo in due parti di cui l'una aveva un peso atomico inferiore al valore noto di 127.5, l'altra un peso atomico maggiore. In una seconda pubblicazione Flint <sup>(3)</sup> non solo confermava i risultati precedenti, ma annunciava di essere riuscito ad ottenere con lo stesso metodo una frazione avente il peso atomico di 124.3.

Fino dalla pubblicazione della prima Nota, mi sono proposto di controllare i dati di Browning e Flint, con lo stesso metodo.

Il processo di frazionamento si basa sul seguente principio: se ad una soluzione di tetracloruro di tellurio (ottenuto per soluzione dell'anidride tellurosa nella minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato) si aggiunge una forte quantità di acqua bollente, si precipita per idrolisi una parte dell'anidride tellurosa: il resto rimane in soluzione e si può recuperare per l'aggiunta di ammoniaca in eccesso e poi per aggiunta di acido acetico fino a lievissima acidità.

Browning e Flint procedendo con gr. 114 di  $\text{TeO}_2$  ad un frazionamento per precipitazione abbastanza numeroso, con metodo analogo a quello in uso per la separazione delle terre rare, sarebbero riusciti a ottenere, nelle frazioni di capo, dei prodotti a basso peso atomico, nelle frazioni di coda dei prodotti ad alto peso atomico. E precisamente nelle frazioni di capo il peso atomico medio di 126.49; nelle frazioni di coda il peso atomico medio di 128.85.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

<sup>(2)</sup> American Journal of Science, vol. XXVIII, 112 e 347 (1909); Zeit. Anorg. Chemie 64, 112 (1909).

<sup>(3)</sup> American Journal of Science, vol. XXX, 209 (1910); Zeit. Anorg. Chemie 68, 251 (1910).

In seguito Flint operando sopra una maggiore quantità di tellurio, gr. 500, ottenne per l'ultima frazione di capo il peso atomico di 124.3: delle frazioni di coda non fece nessuna analisi, mentre ciò sarebbe stato molto importante. Si accontentò di un esame sommario qualitativo senza risultati sicuri. Il comportamento analitico corrispondeva a quello del tellurio.

È opportuno di far notare a questo punto, che l'idea di idrolizzare il tetracloruro di tellurio non è nuova. Venne già compiuta su pochi grammi di tetracloruro da Baker e Bennett <sup>(1)</sup> spingendo l'idrolisi fino ad ottenere la precipitazione dell'ossicloruro. Il risultato era stato che le quattro frazioni avevano un ugual peso atomico.  $Te = 127.6$ .

Negli ultimi mesi è apparsa una Nota di Harcourt e Baker <sup>(2)</sup> nella quale si nega la complessità del tellurio pretesa dal Flint. Questi autori trasformarono gr. 200 di acido tellurico puro, impiegato altra volta dal prof. Marckwald <sup>(3)</sup> per determinazione di peso atomico, in tetracloruro e lo idrolizzarono per quattro volte nel preciso modo di Flint. La quarta frazione di capo analizzata con grande esattezza diede per il tellurio il peso atomico di 127.54: mentre che il tellurio puro, ma senza frazionamento, aveva il peso atomico di 127.53.

Sebbene le analisi eseguite tanto per il metodo quanto per l'esattezza siano oltremodo soddisfacenti, sarebbe stato tuttavia desiderabile che i signori Harcourt e Baker avessero proseguito nel frazionamento ed avessero analizzato frazioni di capo e di coda. La loro ricerca sarebbe stata in tal caso più convincente.

Invece io ho proceduto a un frazionamento più completo ed ho inoltre analizzato frazioni di capo e di coda: tuttavia il risultato finale è in completo accordo con quello di Harcourt e Baker.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Il frazionamento del tellurio per idrolisi del tetracloruro.* — Gr. 200 di tellurio puro e fuso, di Kahlbaum, vennero distillati nel vuoto e poi sciolti in acido nitrico ( $d = 1.255$ ) e per evaporazione a 70-80° in capsula di porcellana si ottenne il nitrato basico in cristalli. Questo venne ridisciolto in acido nitrico e riottenuto per nuova evaporazione. Il nitrato lavato e asciugato alla pompa venne calcinato a biossido in crogiuolo di porcellana.

Con gr. 222 di  $TeO_2$ , ho proceduto al frazionamento, nell'ordine indicato dalla figura 1.

<sup>(1)</sup> Journal Chem. Soc. 1907, 91, 1849.

<sup>(2)</sup> Journal Chem. Soc. 1911, 99, 1311.

<sup>(3)</sup> Ber. 1910, 43, 1710.

Il biossido sciolto nella minore quantità possibile di acido cloridrico venne diluito con litri 7,7 di acqua bollente, cioè nella proporzione di Browning e Flint. Il precipitato raccolto e lavato con acqua venne nuovamente sciolto e precipitato per sei volte con una quantità d'acqua in proporzione di 3 litri per gr. 100 di  $\text{TeO}_2$ . L'anidride tellurosa rimasta nelle sei soluzioni venne recuperata con ammoniaca ed acido acetico: poi la 6<sup>a</sup> frazione

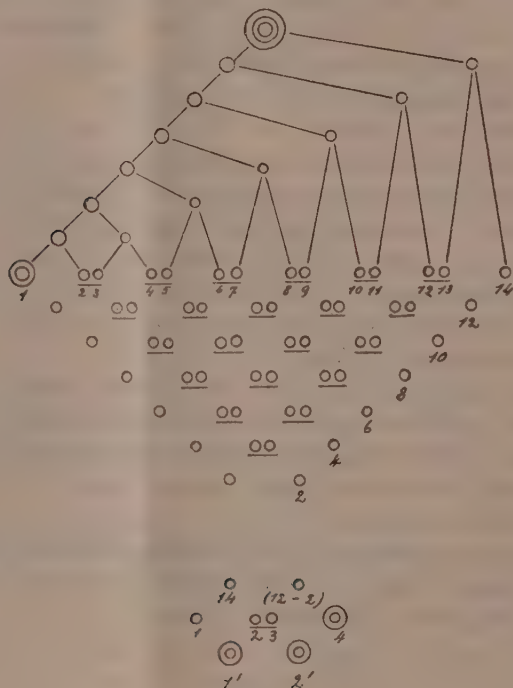


FIG. 1.

di capo e le sei recuperate vennero di nuovo idrolizzate. Si ottennero così 14 frazioni. La prima venne messa a parte e chiamata *frazione di capo*. Le altre vennero riunite a due a due, cioè 2 e 3, 4 e 5, 6 e 7, 8 e 9, 10 e 11, 12 e 13. La 14<sup>a</sup> frazione venne messa a parte. Si procedette ad un nuovo frazionamento: la frazione prima ed ultima vennero separate. Le altre riunite e frazionate di nuovo fino a ridursi a due frazioni: l'una prodotto dell'idrolisi, l'altra recuperata nel solito modo.

Le frazioni di coda furono di nuovo idrolizzate. La frazione 14<sup>a</sup> (gr. 6.55) a parte; le frazioni 12, 10, 8, 6, 4, 2 riunite (gr. 6,47) pure idrolizzate. Si ottennero così 4 frazioni nuove. La seconda e la terza riunite, furono pure idrolizzate. La frazione 1' venne chiamata *frazione penultima di coda*. Le frazioni 4 e 2' riunite vennero chiamate *frazione ultima di coda*.



Procedendo nel frazionamento in modo analogo a Browning e Flint ho riscontrato una *notevole differenza*, nel rapporto esistente fra le quantità di anidride tellurosa idrolizzata e quella non idrolizzata.

Nella prima Nota Browning e Flint dicono che da gr. 114 di  $\text{TeO}_2$  sciolti in acido cloridrico e idrolizzati con 4 litri di acqua, si separarono per idrolisi 76 gr. di  $\text{TeO}_2$  e gr. 38 rimasero in soluzione: cioè la parte non precipitata è il 33,3 % dell'anidride tellurosa.

Io invece trovai per gr. 222 di  $\text{TeO}_2$  idrolizzati gr. 201, in soluzione gr. 21, cioè il 9,5 % dell'anidride impiegata. Maggior divario esiste fra i miei dati e quelli di Flint.

Queste diversità si possono spiegare ammettendo che Browning e Flint non si siano mai posti in condizione di avere un completo equilibrio fra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata. A questo proposito si noti che Flint dopo l'ottavo frazionamento separò la soluzione dell'ottavo precipitato e la fece bollire per 10-15 minuti: si depositarono ben gr. 42 di  $\text{TeO}_2$ , che avrebbero dovuto esser già precipitati se l'operazione fosse stata ben condotta. Un'altra causa di divario può risiedere nella quantità di acido cloridrico impiegata: sebbene questa causa non possa produrre una grande variazione nei risultati per la grande diluizione. Avendo poi pesato mano mano ciascuna frazione posso affermare che un frazionamento, in forma approssimativamente quantitativa, non esiste, perchè il rapporto in peso tra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata di ciascuna frazione rimase invariato dal principio alla fine.

Per poter dedurre dai dati di frazionamento se i rapporti in peso variano ed in che senso ebbi sempre cura di stabilire un perfetto equilibrio fra la parte precipitata e quella in soluzione, facendo a tale scopo digerire a bagno maria per diverso tempo il precipitato con la soluzione.

*I metodi di analisi.* — I metodi di analisi impiegati furono due, indipendenti fra loro.

1° Metodo. Consiste nel preparare il nitrato basico di tellurio secondo le prescrizioni di Norris <sup>(1)</sup>, pesarlo, calcinarlo, e ripesare l'anidride tellurosa. La calcinazione venne compiuta in modo analogo a quello di Köthner <sup>(2)</sup>. Il nitrato basico di tellurio si trovava in un crogiuolo di platino coperto della capacità di circa  $\text{cm}^3$  50, sostenuto da un trepiede di platino poggiante in una capsula di platino. Tra il fondo del crogiuolo e quello della capsula vi era la distanza di circa un millimetro. Esternamente ed a lato del crogiuolo si trovava un termometro da 0° a 550°. La calcinazione veniva compiuta in circa 10 ore partendo da 175° e arrivando ad un massimo di 425°.

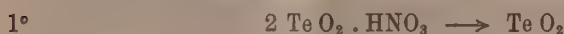
<sup>(1)</sup> Journal Amer. Chem. Soc. 28, 1675.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen 319, 1 (1901).

Si manteneva a quest'ultima temperatura fino a costanza di peso. I fenomeni osservati nella calcinazione corrispondono esattamente a quelli osservati da Köthner.

2° Metodo. Consiste nel sciogliere il biossido in acido solforico e tartrato acido ammonico <sup>(1)</sup>, e depositarlo poi per elettrolisi sopra un elettrodo cilindrico di platino. L'elettrodo col deposito veniva posto poi in una lunga provetta di vetro di Jena, in seguito, sciolto completamente entro la provetta il tellurio con acido nitrico ( $d = 1.255$ ), si evapora in stufa di porcellana, poi si calcinava, avendo messo sulla provetta un coperchio di porcellana, in un bagno ad aria costituito da un grossissimo crogiuolo di platino fino a 460° circa. Poi si pesava, si calcinava di nuovo e da ultimo per breve tempo a fiamma diretta fino a incipiente fusione di  $\text{TeO}_2$ .

Questi due metodi



si controllano a vicenda. Una delle cause più probabili d'errore è la perdita di peso per calcinazione. Ora nel 1° metodo una perdita di peso importa un abbassamento di peso atomico, nel 2° metodo un innalzamento del peso atomico del tellurio.

*I risultati analitici.* — « 1°. Frazione di capo ». Una parte di questa frazione, che sommava in tutto gr. 124, venne sciolta in acido cloridrico, riprecipitata col metodo all'ammoniaca e acido acetico, poi calcinata. Era perfettamente bianca. Vennero eseguite tre determinazioni col secondo metodo.

| N.° | Gr. Te | Gr. $\text{TeO}_2$ | Peso atomico           |
|-----|--------|--------------------|------------------------|
| 1   | 0.9895 | 1.2870             | 127.42                 |
| 2   | 1.1167 | 1.3965             | 127.71                 |
| 3   | 1.6507 | 2.0655             | 127.34    Media 127.49 |

Un'altra parte venne ridotta a tellurio metallico con cloridrato d'idrazina: il tellurio venne trasformato in nitrato basico, che poi fu ricristallizzato.

| N.° | Gr. $2 \text{ Te O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ | Gr. $\text{TeO}_2$ | Peso atomico           |
|-----|-------------------------------------------|--------------------|------------------------|
| 4   | 3.0255                                    | 2.5268             | 127.64                 |
| 5   | 3.3243                                    | 2.7758             | 127.46                 |
| 6   | 3.5758                                    | 2.9861             | 127.55    Media 127.55 |

« 2°. Frazione penultima di coda ». Venne disciolta completamente e recuperata come sopra. Era bianca.

| N.° | Gr. Te | Gr. $\text{TeO}_2$ | Peso atomico |
|-----|--------|--------------------|--------------|
| 9   | 1.0377 | 1.2975             | 127.81       |
| 10  | 0.8755 | 1.09435            | 128.01       |

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. Italiana, XXXV, a. 514 (1905).

« 3°. Frazione ultima di coda ». Venne sciolta e riprecipitata con ammoniaca e acido acetico, poi calcinata. Era leggermente giallognola.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 7   | 0.5285 | 0.6592                | 129.39       |

Il tellurio venne di nuovo recuperato e ripetuta la determinazione.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 8   | 0.4366 | 0.5444                | 129.60       |

« 4°. Frazioni ultima e penultima di coda, riunite ». Venne fatta una unica soluzione ed elettrolizzata in tre volte.

| N.°                     | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-------------------------|--------|-----------------------|--------------|
| 11 1 <sup>a</sup> fraz. | 1.4939 | 1.8680                | 127.78       |
| 12 2 <sup>a</sup> »     | 1.6037 | 2.0062                | 127.49       |
| 13 3 <sup>a</sup> »     | 1.5843 | 1.9804                | 127.99       |

Si ricuperò e si ripeté la determinazione della 1<sup>a</sup> frazione.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 14  | 1.3866 | 1.7351                | 127.32       |

Dai diversi bagni elettrolitici venne recuperata una piccola quantità di tellurio con cloruro stannoso: quantità che veniva lasciata in soluzione per poter ottenere un deposito lucente e non leggermente spugnoso come quando la deposizione è quantitativa. Poi tutto il tellurio, ottenuto per riduzione da Te O<sub>2</sub> con cloridrato d'idrazina, venne trasformato in nitrato basico e questo purificato.

| N.° | Gr. Te O <sub>2</sub> . HNO <sub>3</sub> | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|------------------------------------------|-----------------------|--------------|
| 15  | 1.3524                                   | 1.1291                | 127.33       |
| 16  | 1.0218                                   | 0.8534                | 127.64       |

Da queste determinazioni risulta che la frazione di capo possiede peso atomico normale: in una serie di determinazioni si ha in media  $Te = 127.49$ : in un'altra  $Te = 127.55$ ; due valori in accordo con quello adottato dalla Commissione internazionale dei pesi atomici, cioè 127.5.

Nelle frazioni di coda si hanno apparentemente dei valori elevati nel peso atomico: però in seguito a successivi trattamenti di purificazione si ritorna al peso atomico normale. Durante il lungo periodo di frazionamento è ben difficile evitare la presenza di piccole impurezze che poi si fanno risentire nelle determinazioni analitiche.

**Il frazionamento elettrico del tellurio.** — Esaurito il primo compito di controllo del metodo di Flint, ho fatto anche un tentativo di frazionamento per elettrolisi.

A me sembra che il frazionamento per elettrolisi debba portare un contributo nettamente risolutivo della questione. Infatti, due o più elementi sottoposti ad un processo di frazionamento elettrolitico, si possono sempre separare fra loro, almeno parzialmente.

A questa conclusione ci permettono di arrivare tutte le ricerche teoriche sul fenomeno dell'elettrolisi, sulla determinazione dei valori di scomposizione. Sarebbe anzi desiderabile che una tale ricerca fosse istituita anche per il tellurio, studiando i fenomeni di polarizzazione nelle soluzioni nelle quali esso è contenuto. Si potrebbe così giungere ad una conclusione definitiva.

Baker e Bennet <sup>(1)</sup> avevano già tentato un piccolo frazionamento elettrolitico con esito negativo.

Nel caso mio mi sono limitato di procedere alla elettrolisi nelle condizioni identiche a quelle che mi hanno da parecchio tempo permesso di ottenere un deposito ben aderente e quantitativo del tellurio.

Circa, gr. 25 di anidride tellurosa della « frazione di capo » cioè a peso atomico normale, vennero sottoposti a 10 successivi frazionamenti.

L'anidride venne sciolta in circa 60 cem. di  $H_2SO_4$  concentrato, e gr. 125 di tartrato acido ammonico, diluito a un litro di acqua, e elettrolizzato a 50-60° con catodo rotante.

Superficie del catodo  $cm^2$  82.

Intensità in Ampère = 0,38.

Tensione agli elettrodi in Volta = 1.78 - 2.25.

Per i successivi frazionamenti si toglieva il tellurio dall'elettrodo con acido nitrico, si evaporava la soluzione nitrica ed il residuo si scioglieva di nuovo come sopra.

In ciascun frazionamento si separava una piccola frazione di capo, poi una grande frazione centrale, e si lasciava in soluzione una piccola frazione di coda. La frazione centrale veniva di nuovo elettrolizzata e così di seguito per 10 volte.

Le « frazioni di capo » riunite diedero il seguente risultato:

| N.º | Gr. Te | Gr. $TeO_2$ | Peso atomico |
|-----|--------|-------------|--------------|
| 17  | 1.5529 | 1.9420      | 127.71       |

La « frazione decima centrale » diede all'analisi

| N.º | Gr. Te | Gr. $TeO_2$ | Peso atomico |
|-----|--------|-------------|--------------|
| 18  | 0.9966 | 1.2462      | 127.76       |

Venne di questa frazione analizzato il nitrato basico di due preparazioni [(n. 19) e (nn. 20, 21)]

| N.º | Gr. $2TeO_2.HNO_3$ | Gr. $TeO_2$ | Peso atomico |
|-----|--------------------|-------------|--------------|
| 19  | 1.4145             | 1.1814      | 127.71       |
| 20  | 3.9674             | 3.3128      | 127.46       |
| 21  | 2.4144             | 2.0164      | 127.63       |
|     |                    |             | Media 127.60 |

(<sup>1</sup>) Loc. cit.



Le « frazioni riunite di coda » vennero recuperate dal bagno elettrolitico con acido solfidrico. Il precipitato fu ossidato con acido nitrico: poi dopo aver scacciato l'acido e aver sciolto il residuo in acido cloridrico, si ricuperò il tellurio con ammoniaca e acido acetico.

| N.º | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 22  | 0.8529 | 1.0666                | 127.71       |

Anche il frazionamento elettrolitico ha avuto esito negativo circa la complessità del tellurio.

#### CONCLUSIONE.

Ripetendo esattamente il metodo di frazionamento di Browning e Flint ho avuto risultati negativi sulla complessità del tellurio, complessità affermata da quegli autori. Così pure il metodo di frazionamento elettrolitico ha dato risultati negativi.

Le mie conclusioni si accordano con quelli di Harcourt e Baker.

Il tellurio possiede natura elementare.

**Botanica.** — *Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquisite delle piante.* Nota preliminare del dott. L. MONTEMARTINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Patologia vegetale.** — *Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti* (<sup>1</sup>). Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Ad Hartig (Zersetzungsersch. d. Holzes, 1878) si debbono le prime osservazioni su enzimi citasici nei funghi parassiti del legno di alberi viventi. La *Sclerotinia libertiana*, secondo de Bary (Bot. Zeitung, 1886, pag. 415), secerne una citàsi, che scioglie la lamella mediana e distrugge la cellulosa, ed una sostanza tossica di natura enzimatica (non chiaramente dimostrata) che uccide il protoplasma; ambedue agiscono solamente in reazione acida e sono efficacemente aiutate dall'acido ossalico fabbricato dallo stesso fungo. Marshall Ward (Ann. of Bot., II, 1888, pag. 346) ha osservato in una forma di *Botrytis* parassita del giglio la secrezione di un enzima che scioglie la lamella mediana delle pareti cellulari (pectinàsi) e perfora le membrane celulosiche (citàsi o cellulàsi).

<sup>1</sup>) Ricerche eseguite nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

Kissling (Zur Biol. d. *Botrytis cinerea*, Diss., Dresden 1889) ha confermato, quanto alla *Botrytis cinerea*, i dati di de Bary, sebbene non tenga chiaramente distinte l'azione tossica e l'azione disgregatrice. Anche Nordhausen (Jahrb. f. wiss. Bot., XXXIII, 1899, pag. 1) ha ritrovato la secrezione di un veleno enzimatico e di enzimi che hanno ambo le azioni. pectinasica e cellulastica, nella *Botrytis cinerea* e *Peziza sclerotiorum* (cfr. Beauverie, Comptes rendus, CXXXIII, 1901, pag. 107), mentre Behrens (Zeitschr. f. Pflanzenkr., III, 1894, pag. 84) conferma la presenza di enzima pectinasico e cellulastico nella *Botrytis*, ma dimostra (Centr. f. Bakteriöl., [2], IV, 1898, pag. 549) che l'estratto di questo fungo, come pure di *Penicillium luteum*, *Mucor stolonifer* e *Monilia fructigena* è velenoso anche dopo la cottura, contiene cioè un veleno fisso, nè enzimatico, nè volatile. Anche Petri (questi Rendic., [3], XVIII, 1909, I sem., pag. 545) ha trovato un potere citasico e secrezione di ossalato acido di potassio nella *Scler. libertiana*, e questo sale costituisce probabilmente il veleno in questione, ma nessuna produzione di veleni di natura tossinica.

A parte tale lato della questione, concernente l'azione tossica dei funghi parassiti, le ricerche più estese sui loro enzimi si debbono a Behrens. Egli ha trovato in una *Pseudodematophora* isolata da legno marcio di vite (Centr. f. Bakteriöl., [2], II, 1897, pag. 640) cellulasi, amilasi, invertasi, gelatinasi, emulsina: a proposito dei funghi produttori del marciume nelle frutta, ha trovato una vera cellulasi nella sola *Botrytis cinerea* (mentre Miyoshi — Bot. Zeitung, 1894, pag. 1 — aveva osservato che il *Penicillium glaucum* e il *Mucor stolonifer* forano le membrane cellulostiche per puro sforzo meccanico <sup>(1)</sup>, in seguito ad un sufficiente stimolo chemotropico), una vivace pectinasi nella *Botrytis*, *M. stolonifer*, *P. luteum*, mentre manca nella *M. fructigena*; un'invertasi in tutti questi funghi, tranne nel *M. stolonifer* <sup>(2)</sup>; un'amilasi (forse una maltasi) in tutti; una proteasi (tripsina e pepsina) in tutti, tranne nella *Monilia* <sup>(3)</sup>; un'emulsina nei *Penicillium*, *Botrytis*, *Monilia*.

La presenza di citasi (non sempre distinguendo l'azione cellulastica dalla pectinasica) è indicata da Hartig (ved. sopra), Czapek (Ber. botan. Ges., XVII, 1899, pag. 166), Kohnstamm (Beihefte Bot. Centr., X, 1901, pag. 116), Harder (Naturwiss. Zeitschr. f. Land. u. Forstw., VII, 1909, pag. 446) per i funghi parassiti del legno; da Herzberg (Beiträge z. Biol. d. Pilze, V, 1895, pag. 1) per le *Ustilago*, da Biffen (Ann. of Bot., XV, 1901, pag. 127) per la *Bulgaria inquinans*. Schorstein (Centr. f. Bakteriöl., [2], IX, 1902, pag. 436;

<sup>(1)</sup> Una *Phyllosticta* studiata E. W. Schmidt, Zeitschr. f. Pflanzenkr., XIX, 1909, pag. 102, perfora anche lamelle di celloidina se è stimolata chemotropicamente.

<sup>(2)</sup> Pantanelli invece (Ann. di Bot., III, 1905, pag. 113) si servì di questo fungo per studiare la secrezione di invertasi; Behrens forse si riferisce a culture su frutto.

<sup>(3)</sup> Nel testo di Behrens la *Monilia* è taciuta a questo riguardo.

XVIII, 1907, pag. 402) ritiene di aver trovato nei funghi del legno un enzima che attacca i pentosani; del resto, anche Behrens (1898) ha trovato nella *Mon. fructigena* e nella *Botr. cinerea* un'emulsina che idrolizza la quercitrina, che è un pentoside (del ramnosio). Czapek (1899) indica come *hadromasi* l'enzima che scinde la combinazione eterea della cellulosa con l'*hadromale* e che sotto altre nome era stato già studiato da Hartig e Marzell.

Le ricerche di de Bary, Behrens e Nordhausen sono inquinate dal fatto di avere adoperato senz'altro gli estratti della parte marcia (tuberi, frutti, foglie), in cui si potevano trovare anche i veleni o gli enzimi autoctoni della parte offesa, che probabilmente per le cellule similari sono anche più dannosi o più attivi dei veleni od enzimi secreti dal parassita. Inoltre, tranne la *Botrytis* e la *Monilia*, gli altri funghi studiati da Behrens sono più saprofiti che parassiti. Io invece ho fatto uso di culture pure di tre forme nettamente parassite: *Fusarium niveum*, *F. lycopersici* e *Monilia cinerea*, su substrato artificiale a base di gelatina nutritizia contenente anche estratto dell'organo su cui si doveva fare agire il parassita. Quando il fungo aveva raggiunto un notevole sviluppo e totalmente disciolto il substrato, veniva triturato, con aggiunta di circa 5 volumi di acqua e la poltiglia addizionata di una quantità di timolo appena sufficiente a impedire lo sviluppo di batterii. Dopo due giorni di autolisi a 30° C., una parte della poltiglia era filtrata per porcellana, e nell'estratto limpido, privo di germi, erano immersi pezzi o fettoline del frutto vivente, prelevate con le debite cautele asettiche. Questa prova, conservata in condizioni asettiche a 30° C., serviva per la ricerca di enzimi attivi sulle diverse lamelle della parete cellulare del frutto.

Il resto della poltiglia, non filtrata, veniva diviso in due parti, di cui una veniva mescolata con egual volume di poltiglia del medesimo frutto, l'altra lasciata a sè, e ambedue con aggiunta di timolo poste in autolisi a 30° C., accanto alla poltiglia del frutto egualmente addizionata di timolo (1 cc. di soluzione alcoolica satura per 100 cc.). Prima e dopo l'autolisi fu determinata l'acidità totale; gli zuccheri riduttori, dopo defecazione, secondo il metodo di Allihn, e così gli zuccheri non riduttori per idrolisi con  $H_2SO_4$   $\frac{1}{10}$  norm. a 75° C. per 20 minuti; l'azoto totale secondo Kjeldal-Gunning, l'azoto proteico secondo Barnstein. Dell'azoto totale, che in tali poltiglie acide non ebbe mai a variare, è riportata nelle tabelle la media delle determinazioni fatte prima e dopo l'autolisi.

Tutti i dati si riferiscono a 10 cc. delle poltiglie o miscele.

#### *Fusarium niveum* Atk.

La forma da me adoperata è quella isolata dal dott. E. Pantanelli da piantine di cocomero affette da avvizzimento (cfr. Italia Agricola, XLVI, 1909,

pag. 132). Si lascia facilmente coltivare in substrato artificiale: per le seguenti prove fu allevato in bevute da un litro, contenenti ognuna:

|                                                  |     |     |
|--------------------------------------------------|-----|-----|
| Nitrato ammonico . . . . .                       | 5   | gr. |
| Fosfato monopotassico . . . . .                  | 2,5 | "   |
| Solfato di magnesio cristallizzato . . . . .     | 2,5 | "   |
| Estratto di 50 gr. di zucchetti maturi . . . . . | —   |     |
| Gelatina . . . . .                               | 60  | "   |
| Acqua di fonte . . . . .                         | 500 | "   |

Su questa gelatina il *F. niveum* si sviluppa rapidamente a 25°, e in 20 giorni ha totalmente disciolto la gelatina e le albumine dello zucchetto. Si lascia sgocciolare completamente il liquido esterno, limpido, giallo-bruno, senza ledere nè sommergere la grossa coperta nivea, ricca di macroconidii e di clamidospore; poi questa si trita, e si opera con la poltiglia come si è detto.

*Azione tossica* — 20 minuti dopo che le fettoline di zucchetto (non ancora maturo) sono immerse nel filtrato sterile, crudo, della poltiglia del micelio (autolizzata), le cellule degli strati esterni hanno il protoplasma coartato e coagulato; il nucleo è ben visibile, rigonfiato, ma irregolare, torbido, coagulato. Aggiungendo una soluzione diluita di bleu di anilina o rosso-congo al liquido fungino, si può constatare che, a mano a mano che questo penetra nel tessuto, provoca la morte dei protoplasti: il processo mortale è completo in 5-10'. Nel medesimo liquido riscaldato a 100° in bagnomaria per 10' si ha la morte di talune cellule superficiali dopo un'ora, ma talune restano in vita fino al terzo giorno, mentre nel liquido crudo tutte le cellule muoiono entro le prime 4-5 ore, anche in tocchetti di 5 mm. di spessore.

*Attacco delle pareti cellulari* — 16 ore dopo l'immersione nel succo crudo, la polpa di zucchetto vivo si lascia facilmente disgregare, e ciò prova che la pectinasi ha cominciato ad agire; il 2° giorno le cellule superficiali del pezzo sono già isolate, e il 3° giorno sono separate le une dalle altre tutte le cellule, anche in pezzi di 1-2 cm. di spessore; la membrana cellulosa (parete propria) è intatta. Anche coltivando il *F. niveum* su zucchetto intero, vivo, ove si sviluppa rapidamente a 25° C., ho constatato la rapida disgregazione del tessuto senza attacco della cellulosa.

Il *F. niveum* secerne dunque una *pectinasi* che scioglie le materie pectiche della lamella mediana, ma non fabbrica cellulasi, almeno nelle condizioni delle mie esperienze. Nel liquido fungino cotto la disgregazione del tessuto comincia dopo il 10° giorno, a 25° C.



*Enzima proteolitico* — Come si vede dall'annessa tabella, in 7 giorni di autolisi a 30° C. nel succo di zucchetto, e molto più ancora nella pol-

| In 10 cc.                                              | SUCCO DI ZUCCHETTO  |       |              | POLTIGLIA DI <i>F. niveum</i> |       |              | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |              |
|--------------------------------------------------------|---------------------|-------|--------------|-------------------------------|-------|--------------|------------------------|-------|--------------|
|                                                        | prima<br>l'autolisi | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi           | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variaz.<br>% |
| Acidità totale cc. $\frac{1}{10}$<br>normale . . . . . | 0                   | 0,3   | —            | 1,7                           | 1,7   | —            | 0,85                   | 0,85  | —            |
| Zucchero totale mg.                                    | 118,8               | 103,4 | — 12,9       | 39,8                          | 22,4  | — 43,7       | 79,3                   | 54,7  | — 31,0       |
| Zucchero facilmente<br>idrolizzabile . . . . .         | 21,9                | 12,6  | — 42,4       | 16,0                          | 7,5   | — 53,1       | 18,9                   | 0     | — 100        |
| Zucchero riduttore . . . . .                           | 96,9                | 90,8  | — 6,3        | 23,8                          | 14,9  | — 37,3       | 60,4                   | 54,8  | — 9,3        |
| Azoto totale . . . . .                                 | 10,10               | 10,10 | —            | 28,53                         | 28,53 | —            | 19,31                  | 19,31 | —            |
| " proteico . . . . .                                   | 6,74                | 4,88  | — 27,6       | 23,86                         | 13,19 | — 44,7       | 15,30                  | 17,55 | +14,7        |
| " non proteico . . . . .                               | 3,36                | 5,22  | + 55,3       | 4,67                          | 15,34 | +228,4       | 4,01                   | 1,76  | —56,1        |

tiglia del micelio di *F. niveum*, si svolse una vivace proteolisi, mentre nel miscuglio delle due poltiglie non solo non si ebbe proteolisi, ma anzi crebbero le sostanze azotate precipitabili con idrato di rame. Fra le molte spiegazioni possibili, si potrebbe anzitutto pensare che uno dei due succhi (quello del fungo?) contenesse una prosintesi, che venisse attivata da una cinasi contenuta nell'altro succo.

Per chiarire questo punto, fu ripetuta l'esperienza facendo agire la poltiglia del micelio su succo di zucchetto riscaldato a 100° in bagnomaria per 10', in modo da annullare i suoi enzimi:

| In 10 cc.                  | SUCCO<br>di<br>zucchetto<br>cotto | POLTIGLIA DI <i>F. niveum</i> |       |                 | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |                 |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------------|-------|-----------------|
|                            |                                   | prima<br>l'autolisi           | dopo  | variazioni<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variazioni<br>% |
| Azoto totale . . . . . mg. | 12,35                             | 26,50                         | 26,50 | —               | 19,42                  | 19,42 | —               |
| " proteico . . . . .       | 8,42                              | 22,66                         | 12,26 | — 45,8          | 15,54                  | 15,28 | — 1,67          |
| " non proteico . . . . .   | 3,93                              | 3,84                          | 14,24 | + 270,8         | 3,88                   | 4,14  | + 6,70          |

In questo caso l'azione sintetica non superò l'azione proteolitica; però è manifesto che l'attività dell'enzima proteolitico del fungo subiva un forte impedimento dal succo, pur cotto, dello zucchetto. Si tratta dunque anche di un altro fattore sfavorevole, e si può pensare all'acidità, che nel sugo degli zucchetti era debole o nulla, per cui l'acidità della poltiglia miceliare era ridotta a metà nella miscela. Ripetei quindi ancora la prova por-

tando con acido malico l'acidità del succo cotto di zucchetto ad egual grado (1,5) della poltiglia del micelio:

| In 10 cc.              | Succo di zucchetto cotto | POLTIGLIA DI <i>F. niveum</i> |       |                 | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |                 |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------------|-------|-----------------|
|                        |                          | prima<br>l'autolisi           | dopo  | variazioni<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variazioni<br>% |
| Azoto totale . . . mg. | 11,42                    | 28,73                         | 28,73 | —               | 20,08                  | 20,08 | —               |
| ” proteico . . . ”     | 8,05                     | 23,40                         | 14,75 | — 36,9          | 15,72                  | 13,20 | — 16,03         |
| ” non proteico ”       | 3,37                     | 5,33                          | 13,98 | + 162,2         | 4,36                   | 6,88  | + 57,7          |

Questa volta la proteasi del *Fusarium* potè sviluppare meglio la sua attività, grazie al mantenimento dell'acidità, però non ancora come nella poltiglia del solo micelio. Pur considerando che la proteasi era diluita a metà nella miscela (a tali diluizioni già forti si può ritenere che l'attività proteolitica diminuisca linearmente con la concentrazione), resta ancora una azione ostacolante la proteolisi, quando si mettono a contatto i due succhi, e ciò può essere dovuto ad un'azione reversiva, pallido ricordo dell'attività costruttrice di albumine nel fungo a spese di componenti azotati dello zucchetto, o ad una influenza antiproteolitica di qualche sostanza dello zucchetto.

Resta ad ogni modo il fatto che:

1°) tanto il *F. niveum*, quanto lo zucchetto quasi maturo contengono una proteasi capace di scindere le proprie albumine in autolisi;

2°) mescolando i due succhi la proteolisi è impedita, o mascherata da un'azione sintetica, la quale appare dovuta

a) in parte a cause eliminabili col riscaldamento del succo di zucchetto (cinasi che attiva l'enzima sintetico del fungo? antiproteasi? sostanza volatile antiproteolitica?);

b) in parte a cause che persistono dopo il riscaldamento del succo di zucchetto (diminuzione dell'acidità della poltiglia miceliare a contatto del succo neutro dello zucchetto; sostanze antiproteolitiche (tannino od altri composti aromatici?); prodotti di idrolisi che tendono a condensarsi).

A questo proposito è opportuno ricordare che Cook, Thompson, Bassett e Taubenhans (*Science*, XXXIII, 1911, pag. 624) hanno stabilito che uno dei mezzi di difesa dei frutti non ancora maturi contro l'invasione dei funghi è la trasformazione ossidativa di sostanze tanniche in polifenoli nocivi per il fungo. Ora, il micelio di *F. niveum* contiene un'energica ossidasi.

*Enzimi respiratorii.* Gli enzimi respiratorii prevalgono nel *F. niveum*; gli zuccheri furono distrutti in maggior proporzione nella poltiglia del suo micelio che nella miscela dei due succhi; l'acidità per altro rimase invariata, forse perchè anche l'acido fu distrutto. Anche nel succo di zucchetto una piccola parte di zucchero scomparve durante l'autolisi, ma qui l'acidità aumentò leggermente.

**Parassitologia.** — *L'Anaplasma canis in Italia* <sup>(1)</sup>. Nota preventiva del dott. C. BASILE, presentata dal Socio B. GRASSI.

Theiler, nel 1910 <sup>(2)</sup>, creò il genere *Anaplasma*, per designare un protozoo parassita dei globuli rossi dei buoi, caratterizzato da un corpuscolo di cromatina privo di plasma.

Il genere *Anaplasma* è già noto in varie specie di animali; Gilrut, Sveet, Dodd l'hanno di già osservato e descritto nel sangue periferico di un giovine *Canis Dingo* <sup>(3)</sup> di Melbourne.

Nel corso delle mie ricerche sui protozoi dei mammiferi, in un paese presso Messina, ho potuto trovare, nel sangue periferico ed epatico di un cane, tra le tante specie di animali esaminati, dei corpi che morfologicamente si avvicinano a quelli descritti dal Theiler col nome di *Anaplasma marginale bovis*; per due volte consecutive ne ho potuto ottenere la riproduzione sperimentale in cagnolini neonati da qualche mese.

Della morfologia di questo protozoo del cane mi occuperò in una Nota di prossima pubblicazione, nella quale esporrò anche gli esperimenti già da me fatti.

## RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio LEVI-CIVITA, a nome anche del Socio VOLTERRA, legge una relazione colla quale si propone la inserzione negli Atti accademici della Memoria avente per titolo: *Studio critico sulla teoria del Poynting*, dell'ing. CARLO FOSSA-MANCINI.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, poste ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: TARAMELLI, GREENHILL, CANAVARI, ISSEL, PARONA, SILVESTRI, VENTURI; e dai signori: ANGELITTI, MASSINI.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Path. Exot., marzo 1910.

<sup>(3)</sup> Parasitology, marzo 1911.



Fa inoltre menzione di una pubblicazione che ricorda le *Onoranze rese alla memoria di Michele Stefano De Rossi* per cura della Società sismologica italiana; di un'altra pubblicazione fatta in occasione del 500° anniversario della fondazione della Università di S. Andrea in Scozia; e delle pubblicazioni dell'Osservatorio di Santiago nel Cile.

Il Socio LUCIANI fa omaggio dell'ultimo volume della sua opera: *Fisiologia dell'uomo*, e ne parla.

## CONCORSI A PREMI

Elenco dei lavori presentati ai concorsi ai premi del Ministero della P. I.,  
per le *Scienze fisiche e chimiche*  
(Scadeza 31 dicembre 1911; due premi di L. 2000 ciascuno).

1. AMERIO ALESSANDRO. 1) « La determinazione della temperatura del sole » (st.). — 2) « Sulla emissione della fotosfera solare » (st.). — 3) « Ricerche sullo spettro e sulla temperatura della fotosfera solare 1-2 » (st.). — 4) « Una proposta riguardo la misura della temperatura delle stelle » (st.). — 5) « Recenti scoperte e progresso nell'astrofisica 1-2 » (st.). — 6) « Recenti progressi nello studio delle radiazioni di temperatura 1-2 » (st.). — 7) « Un'esperienza da lezione sulla ricomposizione della luce » (st.). — 8) « Le correnti telluriche al monte Rosa » (st.).

2. BERNINI ARCIERO. 1) « Sul moto ondulatorio nell'insegnamento elementare » (st.). — 2) « Fenomeni d'influenza prodotti dagli ioni emessi da una fiamma posta in un campo elettrico » (st.). — 3) « Esperienze da lezione per mettere in evidenza il campo elettrostatico degli ioni » (st.). — 4) « Sulla macchina idroelettrica ad influenza di R. W. Thomson » (st.). — 5) « Sulla radioattività dei gas emananti dalle sorgenti termali di S. Saturnino (Benetutti, Sardegna) » (st.). — 6) « Contributo allo studio della velocità degli ioni di fiamma » (st.). — 7) « Magnetoskope für Unterrichtszwecke » (st.). — 8) « Sul magnetismo susseguente del ferro. I » (st.), II, III (ms.). — 9) « Sulla velocità degli ioni uscenti dalle fiamme salate e non salate » (ms.).

3. ERCOLINI GUIDO. 1) « Intorno alle recenti esperienze di elasticità » (st.). — 2) « Ampiezza d'oscillazione e intensità sonora » (st.). — 3) « Sulla polarizzazione degli elettrodi » (st.). — 4) « Esperienze col fischio di Galton circa la stabilità e lo stato limite del suono » (st.). — 5) « L'effetto Villari nel ferro assoggettato ad un campo periodicamente variabile » (st.). — 6) « Sulle variazioni magnetiche prodotte nel ferro delle deformazioni » (st.). — 7) « Sulle variazioni magnetiche prodotte nel nichel dalle deformazioni »



(st.). — 8) « Sulla magnetizzazione del ferro per effetto di due campi ortogonali » (st.). — 9) « Alcuni fenomeni magneto-elastici del ferro e del nichel » (st.).

4. DEL LUNGO CARLO. 1) « Leggi e principi di fisica, p.<sup>te</sup> I, II e III » (st.).

5. MINOZZI ARNALDO. 1) « Sui seleniuri di platino » (st.). — 2) « Preparazione di alcuni selencianoplatinati, n. I-II » (st.). — 3) « Sulla solubilizzazione del cloruro cromatico » (ms.).

6. PAPPADÀ NICOLA. 1) « I colloidi » (st.). — 2) « Sulla coagulazione del ferroianuro di rame » (st.). — 3) « Sulla coagulazione dell'azzurro di Berlino » (st.). — 4) « Sulla coagulazione dell'idrato ferrico » (st.). — 5) « Sulla gelatina dell'acido silicico » (st.). — 6) « Sulla natura della coagulazione e gelatinizzazione dell'acido silico » (st.). — 7) « Argento colloidale » (ms.). — 8) « Oro e platino colloidale » (ms.).

7. PEROTTI PIERLUIGI. 1) « Telefonografia » (st.). — 2) « Semplicissimo indicatore delle onde elettromagnetiche » (ms.). — 3) « Sul funzionamento dei microfoni del tipo Hughes come interruttori automatici » (ms.).

8. PLATANIA GIOVANNI. 1) « I fenomeni marittimi che accompagnarono il terremoto di Messina del 28 dicembre 1908. Prime osservazioni » (st.). — 2) « Risultati delle misure pireliometriche eseguite sull'Etna » (st.). — 3) « Il maremoto dello stretto di Messina del 28 dicembre 1908 » (st.). — 4) « Intorno a una recente pubblicazione sulle correnti dello Stretto di Messina » (st.). — 5) « L'inaugurazione del museo oceanografico del Principe di Monaco » (st.). — 6) « Ricerche oceanografiche norvegesi » (st.). — 7) « Osservazioni pireliometriche eseguite sull'Etna » (st.). — 8) « Intorno ad alcune sorgenti termali delle Isole Eolie » (st.). — 9) « Radioattività di materiali etnei » (st.). — 10) « Il marrobbo. Oscillazioni del mare nelle coste di Sicilia » (st.). — 11) « Ricerche sulle oscillazioni del mare nelle coste di Sicilia » (st.). — 12) « Osservazioni dei punti neutri di Arago e di Babinet eseguite in Catania » (st.). — 13) « Oscillazioni del mare nelle coste di Sicilia » (st.).

9. QUARTAROLI ALFREDO. 1) « Sull'energia degli elementi e sulla quantità che resta nelle combinazioni. Saggio di una teoria energetica dell'isomeria » (st.). — 2) « Citrati e tartarati basici di bario » (st.). — 3) « Ricerche su di un fosfato insolubile di sodio e sui composti complessi del citrato ammonico coi fosfati alcalino terrosi » (st.). — 4) « Sulla determinazione dell'energia acidi nei vini, nei mosti e negli aceti » (st.). — 5) « Sul problema della ripartizione delle basi fra gli acidi del vino » (st.). — 6) « Nuovo metodo per la preparazione del protossido d'azoto e applicazioni all'analisi dei nitrati » (st.). — 7) « Sull'analisi dei nitrati mediante l'acido formico » (st.). — 8) « Di un caso di autocatalisi e catalisi negativa simultanee » (st.). — 9) « Sulla determinazione dell'energia acida nei vini » (ms.).

10. SALVADORI ROBERTO. 1) « Combinazioni complesse del cobalto con gli acidi clorico e perclorico » (st.). — 2) « Sull'uso del perclorato di ammonico come reattivo. Perclorati metallo-ammonici » (st.). — 3) « Perclorati idrati ed ammoniacati di cobalto, nichel, manganese, cadmio, zinco, rame » (st.).

11. SCHINCAGLIA IGNAZIO. 1) « I raggi X » (st.). — 2) « Esercizi elementari di elettrotecnica » (st.). — 3) « Un capitolo di tecnologia fisica dei raggi Röntgen » (ms.)

## CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA dà comunicazione di un invito pervenuto dalla Società Reale di Londra, la quale nel prossimo luglio celebrerà il 250° anniversario della propria fondazione.

Il Segretario MILLOSEVICH partecipa che l'Accademia di Scienze naturali di Filadelfia celebrerà nel prossimo luglio il suo primo centenario, e che ha inviato un cortese invito per assistere alla cerimonia.

E. M.

---